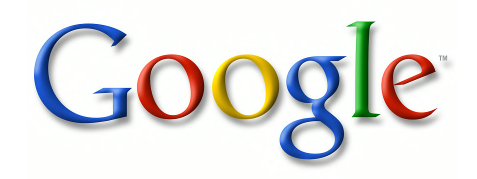
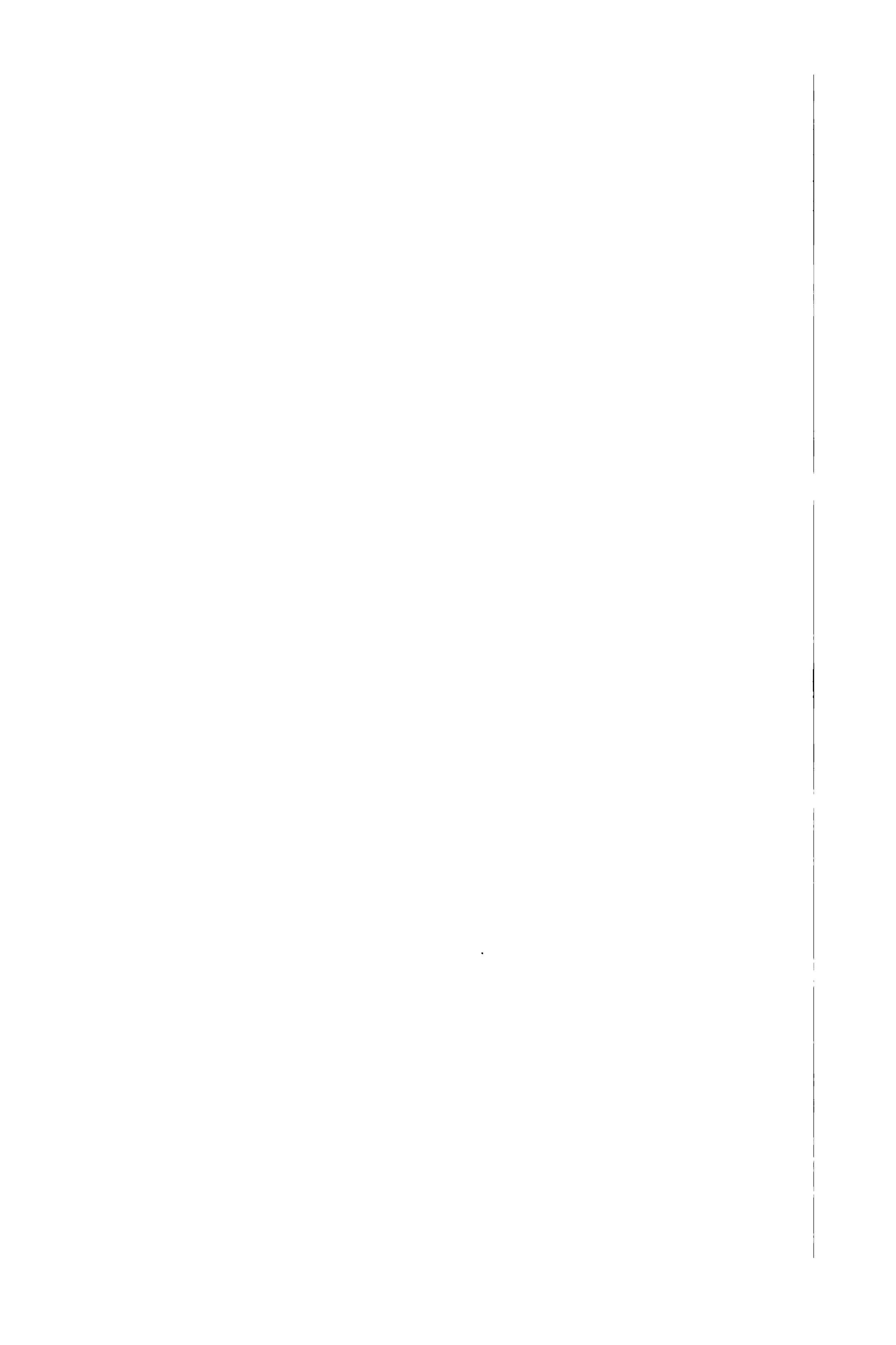








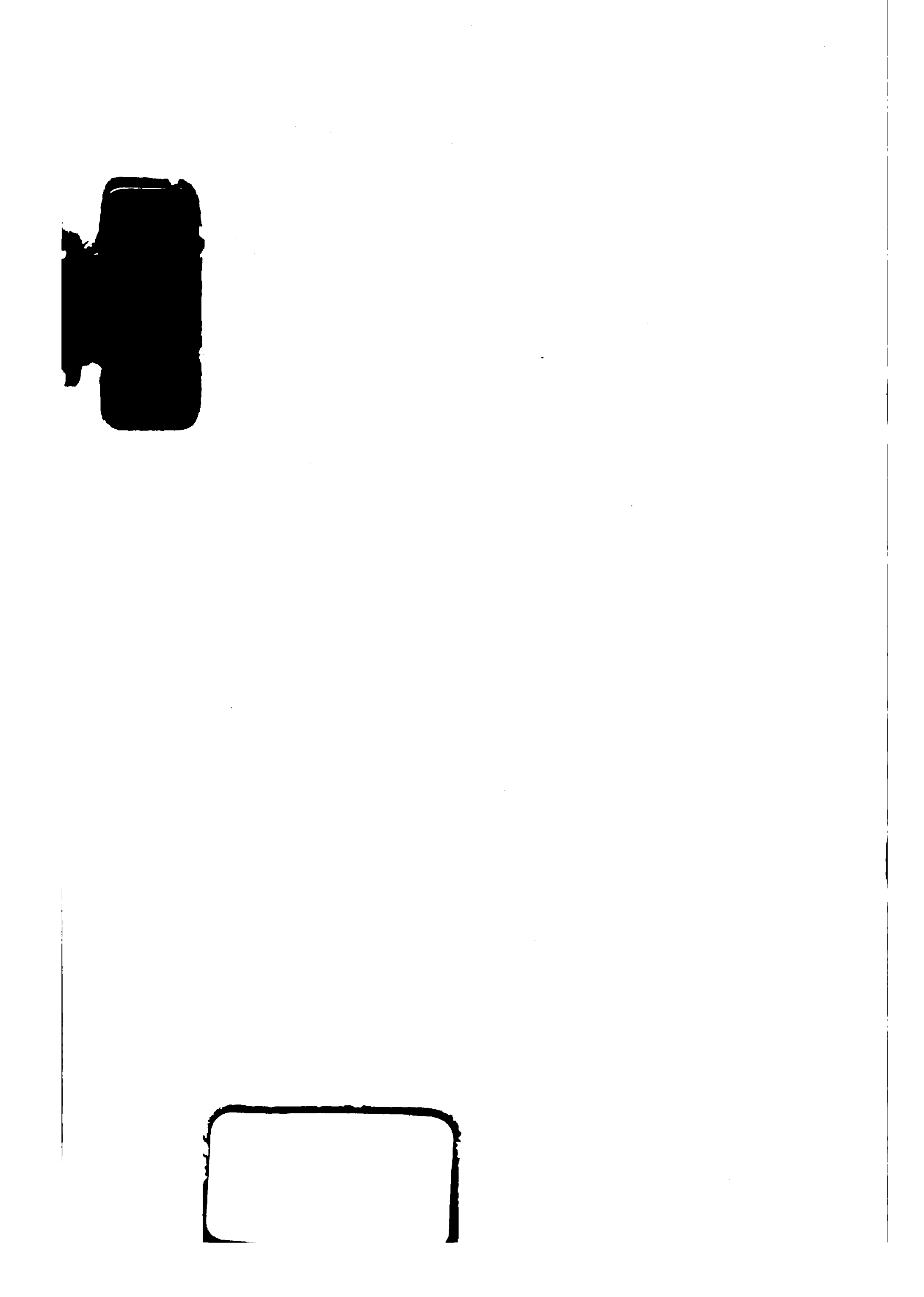


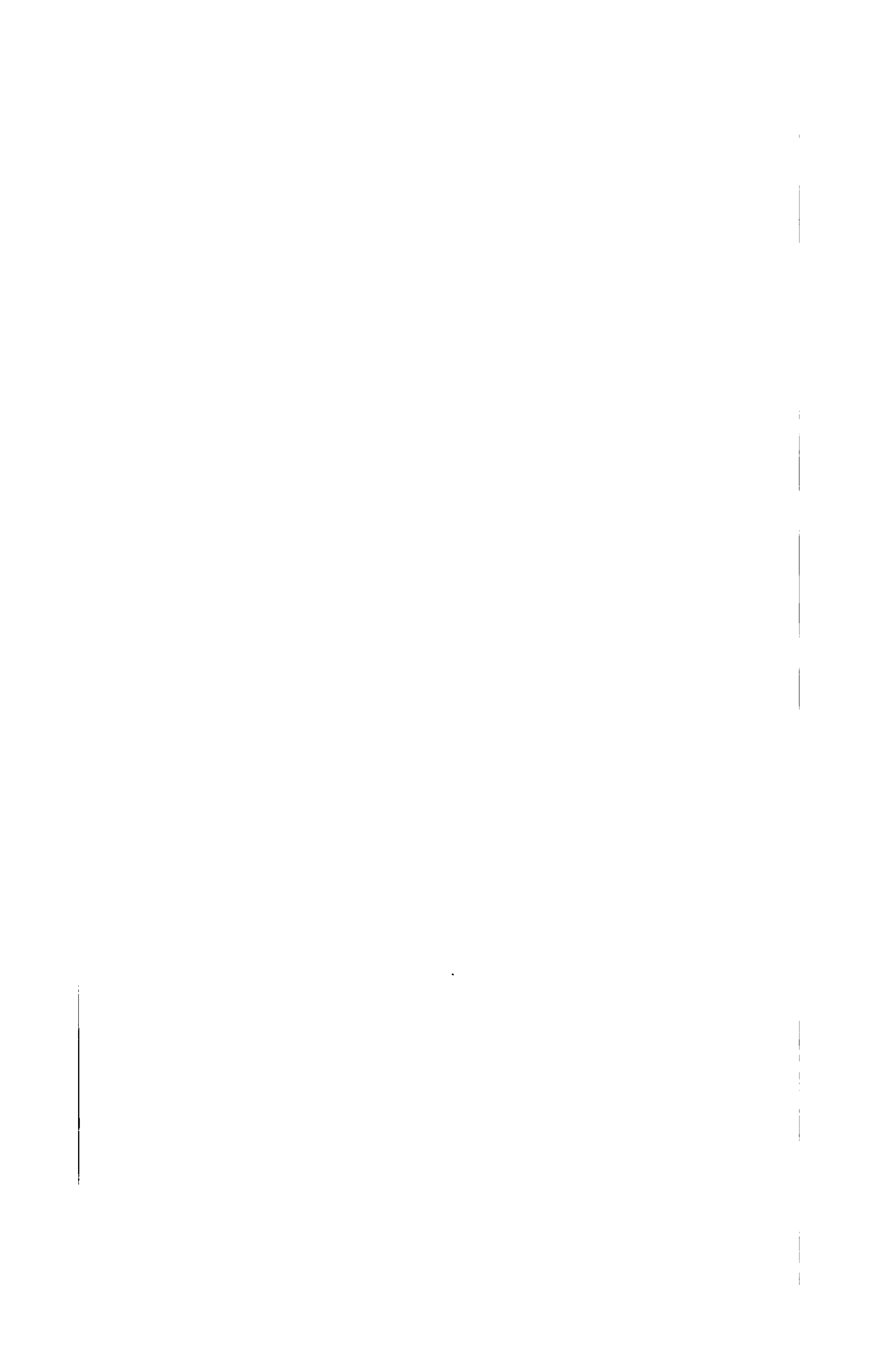


BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE





BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Paris. — Société d'imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.).

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

ANNÉE 1889

2e SEMESTRE. — TROISIÈME SÉRIE. TOME II.

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain, en face de l'École de Médecine

1889

SIGNATURES DES RÉDACTEURS DU BULLETIN.

MM. P. Adam	P. A.	MM. A. Fernbach	A. FB.
G. de Bechi	G. DE B.	Ch. Friedel	CH. F.
L. Bourgeois	L. B.	E. Grimaux	E. GR.
L. Bouveault	L. BV.	W. Œchsner	W. Œ.
A. Buisine	A. B.	F. Reverdin	F. R.
P. Buisine	P. B.	X. Rocques	X. R.
P.-T. Clève	P.-T. C.	O. Saint-Pierre	O. S. P.
Ch. Cloez	CH. C.	G. Salet	G. S.
Ehrmann	E.	Th. Schneider	T. S.
Ad. Fauconnier	AD. F.	Ed. Willm	ED. W.

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE BULLETIN.

Comptes rendus de l'Académie des sciences	*C. R.*
Annales de Chimie et de Physique	*Ann. Chim. Phys.*
Bulletin de la Société française de minéralogie	*Bull. Soc. min.*
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	*R. tr. ch. P.-B.*
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	*D. ch. G.*
Annalen der Chemie und Pharmacie	*Lieb. Ann. Ch.*
Monatshefte für Chemie	*Mon. f. Ch.*
Journal für praktiche Chemie	*Jour. prakt. Ch.*
Zeitschrift für physiologische Chemie	*Zeit. phys. Ch.*
Archiv der Pharmacie	*Arch. d. Pharm.*
Dinglers polytechnisches Journal	*Ding. J.*
Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	*Z. f. Kr.*
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleontologie	*N. J. f. Min.*
Tschermak's mineralogische und petrographische Mittheilungen	*Tsch. min. Mitt.*
Chemische Industrie	*Chem. Ind.*
Journal of chemical Society	*Chem. Soc.*
Chemical News	*Chem. N.*
American Journal of science	*Am. J. of. sc.*
Society of chemical Industry	*Soc. chem. ind.*
Gazzetta chimica italiana	*Gazz. chim. ital*

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 7 JUIN 1889.

Présidence de M. SUILLIOT.

Sont présentés comme membres résidants :

M. TONY-GARCIN, 24, rue des Fossés-Saint-Bernard, présenté par MM. A. GAUTIER et M. HANRIOT.

M. LOPÈS, 6, rue du Caire, présenté par MM. RICHE et M. HANRIOT.

M. le Dr FRANKFELD, 24, rue des Fossés-Saint-Jacques, présenté par MM. FRIEDEL et GRINER.

M. le Président présente un mémoire de M. MALBOT sur la préparation des chlorures d'isobutyle, de propyle, d'allyle, d'éthyle, et sur la préparation et la purification de l'iodure d'isobutyle.

M. BAILHACHE présente à la Société une note sur le dosage de l'acide nitrique. L'auteur a repris l'étude de la réaction de l'acide nitrique sur les sels de protoxyde de fer, étudiée par Pelouze. Il se sert du sulfate de fer en solution fortement acidulée par l'acide sulfurique.

On opère dans un matras de 250 centimètres cubes, au milieu d'une atmosphère d'acide carbonique qui se dégage au sein du liquide par suite de l'écoulement lent d'une solution de bicarbonate de soude contenue dans un entonnoir à robinet.

Le fer non peroxydé est dosé par le bichromate de potasse.

M. KIENLEN décrit les procédés employés dans la fabrication des chromates alcalins qui pourraient être appliqués aux gisements de fer chromé de la Nouvelle-Calédonie.

1er *procédé.* — On attaque la chromite, étonnée préalablement et pulvérisée, par du carbonate alcalin et de la chaux vive dans un four à réverbère à sole surbaissée.

La cuite dure dix heures.

On la lessive avec une solution de sulfate de soude, et on traite la solution par l'acide sulfurique; il se fait du chromate et du sulfate de soude que l'on sépare par cristallisation et essorage.

2e *procédé.* — M. Schwartz remplace les alcalis carbonatés par les sulfates. On attaque la chromite par un mélange de carbonate et de sulfate; la solution de chromate neutre est traitée par un courant d'acide chlorhydrique gazeux. Le chlorure de sodium se précipite, et on évapore les solutions.

On peut aussi remplacer les acides minéraux par l'acide carbonique.

M. Friedel dit qu'il a obtenu des attaques très complètes de la chromite par le sulfate de chaux, mais la température nécessaire est très élevée.

M. Suilliot fait observer que, dans ces traitements, il faut employer une très forte proportion de charbon, et que les fabricants anglais ont, sous ce rapport, un avantage considérable.

M. Serracin décrit les procédés employés pour la teinture des tissus d'amiante. Les fils sont employés en bobines et non en écheveaux; on fait passer le fil d'abord dans l'eau, puis dans une solution d'albumine; 1 mètre reste dix minutes dans le bain. On comprime entre des rouleaux et on sèche sur des cylindres; le fil passe ensuite dans une solution de couleur d'aniline contenant de 1 à 5 grammes de couleur par litre; le bain est chauffé, suivant les cas, de 60 à 100°. On rince, on sèche et on enroule.

Le fil est teint à l'intérieur comme à l'extérieur.

SÉANCE DU 14 JUIN 1889.

Présidence de M. Friedel.

Sont nommés membres résidants :

M. Tony-Garcin, 24, rue des Fossés-Saint-Bernard;

M. Lopès, 6, rue du Caire;

M. le Dr Frankfeld, 24, rue des Fossés-Saint-Jacques.

Sont présentés comme membres non résidants :

M. CAPPELLE (Ph.), pharmacien de 1re classe, 16, rue de Tournai, à Tourcoing, présenté par MM. MAQUENNE et MONNET ;

M. RIETSCH, professeur de chimie à l'École de médecine de Marseille, présenté par MM. FRIEDEL et DOMERGUE ;

M. BERG, professeur suppléant de chimie à la même École, présenté par les mêmes.

Et pour devenir membre résidant :

M. GUYE (Philippe-A.), 59, rue de la République, à Meudon, présenté par MM. CHABRIÉ et FRIEDEL.

M. A. COMBES, en traitant une diacétone, l'acétylacétone, par exemple, par une diamine grasse, l'éthylène-diamine, a constaté qu'une molécule de la diamine réagit sur deux molécules d'acétylacétone, avec élimination de deux molécules d'eau, pour donner un composé à fonction à la fois basique et acide, dont la constitution est exprimée par la formule $C^{12}H^{20}Az^2O^2$:

```
CH³-CO                    CO-CH³
     |                    |
     CH²                  CH²   ,
     |                    |
CH³-C=Az-CH²-CH²-Az=C-CH³
```

et qui fournit un sel de cuivre $C^{12}H^{18}Az^2O^2Cu$.

Avec les diamines aromatiques, M. Combes a constaté que la réaction finale a lieu seulement molécule à molécule, et fournit des amido-quinoléines ; il a expérimenté avec la métaphénylène-diamine, la crésylène-diamine et la benzidine.

M. A. HALLER expose devant la Société la série des transformations qui lui ont permis de réaliser la synthèse de l'éther orthotoluylacétique, et que l'auteur considère comme pouvant être d'une application générale pour la préparation des acides β-acétoniques de la série aromatique.

M. Haller donne ensuite la préparation de nouveaux éthers des bornéols, en particulier des éthers camphoriques.

Enfin M. Haller présente à la Société un échantillon de camphol gauche β pur, obtenu par hydrogénation du camphre droit. Il explique la constitution des divers bornéols en se basant sur la théorie de MM. Le Bel et van't Hoff.

M. MONNET a modifié le procédé d'extraction de la matière colorante du vin. Au lieu d'opérer avec l'acétate de plomb, comme le fait Mulder, il emploie l'arsénite de soude et fixe la matière colorante sur le sulfure d'arsenic précipité par l'hydrogène sulfuré.

Dans cet état, elle est soluble dans l'alcool et se dépose par évaporation avec une teinte violette. La coloration bleue du produit de Mulder est due à l'action de l'acide acétique, qu'il faut ajouter à l'alcool pour l'extraire du sulfure de plomb sur lequel elle est fixée. L'auteur pense que le sulfure d'arsenic fixe la matière colorante du vin au même titre que le charbon.

MM. Barbier et L. Roux ont essayé d'obtenir le composé $C^6H^2(CH^3)^4$ (1.3.4.5), en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le mésitylène (1.3.5) en présence du chlorure d'aluminium.

La réaction terminée, et le produit, après avoir été traité par l'eau, étant soumis à la distillation fractionnée, on recueille entre 190 et 200° un composé liquide. Mais celui-ci étant soumis au refroidissement, abandonne une proportion notable d'un corps solide, fusible, après purification, à 79° et présentant tous les caractères du durol (1.2.4.5).

La proportion de durol formée semble être d'autant plus grande qu'on emploie dans la réaction une quantité plus forte de chlorure d'aluminium.

La formation du durol (1.2.4.5) à partir du mésitylène (1.3.5) est due à une transposition moléculaire, dont la méthode au chlorure d'aluminium a fourni un certain nombre d'exemples.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 78. — Composition chimique du sel gemme de Roumanie; par M. ISTRATI.

La Roumanie est un des pays de l'Europe les plus riches en sel gemme. Sur tout le versant est et sud des Carpathes roumains, on trouve des gisements considérables de ce sel. Souvent le sel est à fleur de terre, comme dans le district de Putna (Valea Leapsei) ou de Buzen (Valea Slanik); mais d'ordinaire on rencontre le gisement à une profondeur qui varie entre 10 et 25 mètres, où on le trouve dans l'éocène ou le miocène. L'exploitation du sel s'est faite de tout temps, mais elle n'est opérée plus systématiquement que depuis 1837.

Il existe dans le pays cinq mines, dont quatre appartiennent à l'État (régie du sel et des tabacs) : Turgul Ocna, district de Bacau, dans l'éocène, et qui a produit 16,111,688 kilogrammes en 1888; Slanik, 32,470,946 kilogrammes; Doftana, 23,726,495 kilogrammes, toutes deux dans le district de Prahowa; Ocnélé Mari, district de

Râmnicou-Vâlcea, 11,867,471 kilogrammes. Ces trois mines sont dans le miocène.

La cinquième mine, Vrancea (Valceana Saru), est dans le district de Putna et est exploitée par les habitants de l'arrondissement de Vrancea, mais seulement pour leur propre usage.

Ces montagnards ont seuls ce privilège dans le pays. Vrancea a formé, dans les temps, une petite république dans les Carpathes, comme Andorre dans les Pyrénées.

Depuis quelques années, on n'exploite plus le sel de mer, ni à Catarlez, rive gauche du bras de Saint-Georges — delta du Danube — de l'embouchure du Danube dans la mer Noire, ni à Douioungé, sur le même littoral maritime, district de Tulcea, quoique cette dernière localité soit très avantageusement située.

Le sel extrait des quatre mines par la régie, dans la dernière période de dix ans, 1878-1888, a été de 802,228,712 kilogrammes, et cette exploitation augmente chaque année. Elle a été de 65,395,204 kilogrammes en 1878, et de 84,176,600 kilogrammes en 1888 (1).

Dans les mines, le sel est séparé en sel blanc et sel gris. La saline de Slanik est plus riche en sel blanc, transparent, cristallisé, d'un clivage facile, tandis que Ocnélé Mari donne du beau gris, beaucoup plus résistant.

Les variétés de sel gemme coloré en jaune, bleu, vert, etc., sont extrêmement rares dans nos mines. La masse du sel est très uniforme et si abondante qu'à 400 mètres de profondeur la sonde était toujours dans le même massif.

L'exploitation donne des grands blocs de 10-70 kilogrammes nommés « formali » qu'on sépare en vue des nécessités commerciales, et surtout de l'exportation, en blocs durs et en blocs facilement friables.

Les premiers sont exportés de préférence, vu que le transport, surtout en Bulgarie, se fait presque exclusivement à dos de cheval, surtout dans les montagnes, en attachant les « formali » avec des cordes, et on les transporte facilement jusque de l'autre côté des Balkans.

(1) On a vendu sur cette quantité 524,256,451 kilogrammes pour la consommation intérieure (43,354,614 fr.) et 248,246,276 kilogrammes (12,231,759 fr.) pour l'exportation. Le prix du sel a varié par tonne de 80 francs (1878) jusqu'à 98 francs (1888) pour la consommation intérieure, et de 45 francs (1878) jusqu'à 42 francs (1888) pour l'exportation. L'exportation pour 1888 a été de 15,179,510 kilogrammes en Bulgarie, de 10,100,000 kilogrammes en Serbie, et de 2,100,000 kilogrammes en Russie.

Le sel facilement friable est vendu dans les différents dépôts de la régie dans le pays. Depuis quatre ans, on a installé un moulin à vapeur à Slanik, et on débite ce sel, qui est extrêmement pur à l'état finement pulvérisé. Cette mine, de même que celle voisine de Dolftana, au nord de Bucarest, à 120 kilomètres environ de la capitale, sont éclairées à l'électricité. Dans celle de Slanik, on enlève le sel avec des machines mues par l'air comprimé qu'on fait pénétrer dans la mine.

En général, nos mines sont très grandes, et Notre-Dame de Paris pourrait facilement en occuper le centre sans beaucoup de difficulté et ne produirait pas d'encombrement. Tout l'intérieur de la mine est fait de sel bien taillé, et on l'éclaire en l'honneur des visiteurs marquants en jetant par un puits d'exploitation de la paille imbibée de pétrole et à laquelle on a mis le feu. Le spectacle est incomparable dans cette vaste cavité étincelante, d'où généralement partent, comme les rayons d'un centre, diverses galeries situées à différentes hauteurs.

On fait extraire le sel par des forçats ou par des mineurs libres. Les gisements de sel gemme sont toujours voisins des sources de pétrole. On a même vu, à Doftana, pendant l'année 1886, surgir un petit filet de pétrole dans une fissure qui s'était produite dans la couche de sel. Souvent, pour arriver au pétrole, en creusant les puits, on perfore des massifs de sel de plusieurs mètres d'épaisseur.

Plusieurs variétés de sel, surtout la troisième qualité, et une variété de la première qualité dite forte en senteur (puturosa) de Slanik, ont une odeur qui rappelle franchement le pétrole. On a même, par malveillance, fait un chef d'accusation de ce caractère contre le sel roumain, quoique ce caractère soit général au sel gemme (1).

Cette odeur disparaît par la pulvérisation et immédiatement par le chauffage à 50-60°.

M. Ulex, chimiste de Hambourg, en analysant les premières qualités de notre sel, relève l'abondance du chlorure de sodium, mais finit par dire que ce sel ne peut être utilisé pour les conserves alimentaires, à cause de son odeur de pétrole; mais il oublie d'ajouter que cette odeur n'est pas générale et qu'on peut facilement la faire disparaître.

Voici sa composition chimique, d'après l'analyse que je viens de faire :

(1) Sorel, *Encyclopédie chimique*, t. 5, 1er fasc., p. 356.

Mines de sel gemme de Roumanie.

NOM DE LA MINE :	SLANIK.						DOFTANA.			TARGOUL-OCNA.			OCNÉLÉ MARI.		
QUALITÉ DU SEL.	I.	II.	III.	Gangue (1).	Sel moulu. I.	Sel moulu. II.	I.	II.	III.	I.	II.	III.	I.	II.	Gangue.
Chlorure de sodium............	99.808	99.678	99.494	66.849	99.774	99.542	99.894	98.663	98.689	99.924	99.161	99.682	99.808	98.052	83.925
Chlorure de potassium	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Chlorure de calcium............	»	»	»	»	»	»	»	»	0.011	»	»	»	»	»	0.067
Sulfate de sodium..............	»	»	»	0.006	»	»	»	0.034	»	»	0.038	0.036	»	0.174	»
Sulfate de calcium	»	0.101	0.175	8.065	0.169	0.276	»	0.583	1.009	»	0.351	0.681	»	0.903	6.502
Eau..........................	0.074	0.083	0.138	3 569	0.059	0.151	0.024	0.071	0.064	0.032	0.080	0.110	0.048	0.340	1.578
Résidu insoluble. Argile....															6.474
Résidu insoluble. Carbonate de calcium.	»	0.158	0.212	21.359	0.034	0.150	»	0.124	0.241	»	0.280	0.435	»	0.764	0.440
Résidu insoluble. Carbonate de fer....															1.045
Somme des parties fixes........	99.882	100.020	100.019	99.818	100.036	100.119	99.918	99.475	100.014	99.956	99.010	99.944	99.856	100.233	100.031
Gaz par kilogramme de sel, en centimètres cubes............	21.98(2)	11.36	»	»	»	»	21.21	29.84	26.45	»	»	»	»	»	»

(1) Gangue : sel qu'on jette.

(2) La première qualité dite « puturosa » contient 117cc,23.

On peut se rendre facilement compte ainsi de la grande pureté de ce sel, qu'on peut avantageusement comparer au sel de mer indigène ou au sel gemme de n'importe quelle région.

Ce qui fait la supériorité du sel roumain, c'est l'énorme quantité du gisement et le caractère de sa nature tout à fait uniforme.

Le chlorure de potassium est impondérable et ne peut être décelé que par la flamme (verre bleu de cobalt).

Je me réserve, pour bientôt, de faire une analyse complète des gaz du sel.

Je n'ai eu à ma disposition, dans mes analyses, à ce point de vue, que le sel de deux mines.

On peut cependant constater que notre sel contient beaucoup plus de gaz que celui de Stassfurth (1), par exemple. Le sel de cette mine contient 3 centimètres cubes et demi par kilogramme, tandis que le nôtre contient jusqu'à 117 centimètres cubes 0/0, comme la qualité « puturosa » de Slanik.

La composition chimique de ce gaz n'est pas sans importance. Les hydrocarbures non saturés, absorbables par le brome, sont tellement abondants que le sel de Doftana en contient jusqu'à 25 0/0. De même l'oxygène libre peut être jusqu'à 19,6 0/0, surtout dans la troisième qualité. Ce qui est extrêmement intéressant, c'est que ces gaz, constitués par un mélange qui contient entre autres des hydrocarbures et de l'oxygène libre, ne contiennent pas de CO^2.

Ces gaz sont tellement abondants que souvent ils donnent lieu à de petites explosions. Il y a de petits jets qui brûlent pendant plusieurs jours après leur dégagement : Dolftana, 1886; Slanik, 1887. En 1873, à Targu-Ocna, par une fente produite au cours de la perforation d'une galerie, il s'est dégagé tant de gaz qu'une explosion formidable s'est produite ; le sel s'est fondu en formant des stalactites sur le haut d'une galerie, et on a eu à regretter la perte de dix hommes. C'est le seul accident sérieux qui se soit jamais produit.

On a encore accusé le sel roumain de contenir des ammoniaques composées. Or, sur 30 kilogrammes de sel, je n'ai pas trouvé la moindre trace de ces corps.

Il résulte de l'analyse faite que le sel gemme roumain, moulu et exposé peu de temps à l'air, ou chauffé, est un des sels les plus purs de l'Europe.

(1) SOREL, *Encyclopédie chimique*, t. 5, 1er fasc., p. 375.

Supplément au n° du 5 juillet du Bulletin de la Société chimique.



G. MASSON, ÉDITEUR

120, Boulevard Saint-Germain, PARIS

TRAITÉ
DE CHIMIE
MINÉRALE ET ORGANIQUE

COMPRENANT

LA CHIMIE PURE ET SES APPLICATIONS

PAR MM.

Ed. WILLM
Professeur
à la Faculté des sciences de Lille.

M. HANRIOT
Professeur agrégé
à la Faculté de médecine de Paris.

Quatre volumes grand in-8, avec figures dans le texte.

Prix. . . . . 50 fr.

Le *Traité de Chimie* de MM. Willm et Hanriot vient d'être achevé, et d'être achevé rapidement. Ce n'est pas là un mérite sans importance, car souvent on voit des ouvrages qui paraissent par fascicules à de si longs intervalles que le lecteur a tout à fait oublié le commencement quand la table vient au jour.

Les deux premiers volumes sont consacrés à la Chimie minérale, les deux derniers à la Chimie organique.

L'ouvrage est conçu suivant un plan très simple, le plan qui est d'ailleurs à peu près uniformément adopté par tous les auteurs classiques.

Il n'y a pas un encombrement fastidieux de bibliographie : les chapitres sont clairement disposés, avec des numéros particuliers, ce qui permet au lecteur de se retrouver facilement dans les faits de détails, qui sont innombrables. En un mot, il est de lecture facile et peut être consulté sans exiger de longues recherches.

MM. Willm et Hanriot, élèves de Wurtz, ont réalisé une idée que le maître avait conçue : faire un traité de chimie qui fût, par le développement, intermédiaire entre les traités élémentaires, trop restreints,

Monsieur G. MASSON

ÉDITEUR

120, Boulevard Saint-Germain

PARIS

N° 79. — Dosage de l'azote nitrique par le protosulfate de fer ; par **M. BAILHACHE**, préparateur en chef au laboratoire agronomique de Seine-et-Oise.

C'est Pelouze qui le premier a appliqué la réaction de l'acide azotique sur les sels de protoxyde de fer au dosage des nitrates. Il se servait du protochlorure de fer.

Cette méthode est défectueuse. Frésénius déclare que les résultats en sont très variables et énumère les principales causes d'inexactitude. Aussi toutes les stations agronomiques ont-elles adopté la méthode Schlœsing avec la modification apportée par M. Grandeau.

C'est cette méthode qui a servi longtemps au laboratoire agronomique de Seine-et-Oise ; on peut cependant lui faire les reproches suivants : lenteur de l'opération, impossibilité de doser plus d'un nitrate à la fois. De plus, malgré la longueur du tube à dégagement, les absorptions sont fréquentes.

J'avais, il est vrai, écarté ce dernier inconvénient en faisant plonger le tube à dégagement dans quelques centimètres de mercure, disposés au fond de la cuve à eau, mais le premier subsistait et devenait très grave en présence d'une grande quantité de dosages de nitrate à effectuer. C'est ce qui m'a fait rechercher un procédé plus rapide quoique tout aussi exact. Je crois l'avoir trouvé en reprenant et en modifiant à mon tour la réaction de Pelouze. J'espère, en le publiant, rendre service aux laboratoires qui ont à contrôler de nombreux nitrates de soude du commerce.

Au lieu du chlorure, c'est le protosulfate de fer en solution fortement acidulée par l'acide sulfurique que j'ai choisi, pour plusieurs raisons :

1° On évite ainsi les pertes de fer par volatilisation contre les parois surchauffées du ballon, cas qui se présente quelquefois dans l'emploi du chlorure ;

2° La solution sulfurique de sulfate ferreux bouillant à une température plus élevée, on parvient à chasser plus rapidement la totalité du bioxyde d'azote ;

3° L'opérateur n'est plus incommodé par les vapeurs chlorhydriques.

L'appareil consiste simplement en un matras jaugé de 250 centimètres cubes sur lequel s'ajuste un bouchon de caoutchouc traversé par deux tubes : le premier est un tube de 5 à 6 centimètres effilé à sa partie supérieure. Le second, qui descend à un demi-centimètre du fond du ballon, est surmonté d'un entonnoir à robinet

de forme cylindrique de 35 à 40 centimètres cubes de capacité. Cet entonnoir à robinet sert non seulement à introduire la solution du nitrate à essayer, mais encore à faire couler lentement au commencement et à la fin de l'opération une solution de bicarbonate de soude dont l'acide carbonique, au début, chasse l'air de l'appareil, et à la fin expulse du ballon les dernières traces de bioxyde d'azote.

Celui-ci se trouve dilué dans une telle masse de vapeur d'eau et de gaz inerte, qu'il est impossible d'en percevoir l'odeur à la sortie de l'appareil.

On emploie, pour titrer le fer non peroxydé, le bichromate de potasse avec la réaction finale indicatrice du ferricyanure de potassium.

Les liqueurs suivantes sont nécessaires :

1° Liqueur de protosulfate de fer contenant par litre 100 grammes $FeO,SO^3 7HO$, et 75 centimètres cubes d'acide sulfurique monohydraté;

2° Liqueur de bichromate de potasse, $17^{gr},85$ de bichromate pur et sec par litre ;

3° Liqueur titrée de nitrate de soude, à 50 grammes de ce sel pur et sec par litre, en solution dans l'eau distillée, ou mieux dans l'eau saturée de bicarbonate de soude ;

4° Une solution saturée de bicarbonate de soude à froid;

5° Solution faible de ferricyanure de potassium très étendue et qu'il est mieux de préparer au moment du titrage en dissolvant $0^{gr},2$ de ferricyanure dans 100 centimètres cubes d'eau environ.

La liqueur de bichromate de potasse est toujours exacte quand on emploie ce sel purifié et parfaitement sec.

Pour obtenir la liqueur de fer au titre, il est bon, vu la plus ou moins grande proportion de sulfate de peroxyde contenu dans le sel, d'en peser de 102 à 110 grammes. On amène ensuite cette liqueur, par des essais successifs, à ce que 50 centimètres cubes de bichromate titré en peroxydent exactement le même volume.

Ces deux liqueurs correspondent par litre à $10^{gr},192$ de nitrate de soude, à $6^{gr},475$ d'acide azotique anhydre et à $1^{gr},6786$ d'azote.

Mode opératoire. — On introduit dans le ballon 50 centimètres cubes de la liqueur titrée de protosulfate de fer, puis environ 25 centimètres cubes d'acide sulfurique monohydraté; on lave avec une pissette les parois du ballon, on agite, puis on met en place le bouchon de caoutchouc portant l'entonnoir à robinet et le tube effilé. Le ballon ainsi disposé est placé sur un bain de sable Schlœsing, préalablement chauffé. Ce bain de sable peut aisément

contenir 5 ballons semblables, quand on a à faire plusieurs titrages à la fois.

Le robinet étant fermé, on verse dans l'entonnoir environ 25 centimètres cubes de la solution de bicarbonate de soude. On règle l'ouverture du robinet de façon à ce que l'écoulement se fasse goutte à goutte (1). Le liquide ne tarde pas à bouillir et l'ébullition se soutient tandis que l'entonnoir se vide. Avant que tout soit complètement écoulé, on introduit dans l'entonnoir 10 centimètres cubes de la liqueur titrée de nitrate de soude (dans le cas d'un dosage de nitrate de soude commercial, ou d'un engrais contenant de l'azote nitrique, 10 centimètres cubes d'une liqueur filtrée obtenue en dissolvant 5 grammes de ce nitrate ou de cet engrais dans 100 centimètres cubes d'eau distillée).

A ce moment, on doit porter toute son attention sur la continuité de l'ébullition et le dégagement régulier du bioxyde d'azote, qui ne doit jamais devenir tumultueux, ni s'arrêter, si toutefois le robinet a été bien réglé, ce qui s'obtient aisément avec un peu d'habitude.

A mesure que la liqueur s'écoule, le contenu du ballon brunit de plus en plus. Avant que l'entonnoir soit tout à fait vide, on ferme le robinet (on doit faire couler la liqueur nitrique presque entièrement, il ne doit rester que très peu de liquide au-dessus de la clef du robinet). On introduit alors dans l'entonnoir 25 nouveaux centimètres cubes de la solution de bicarbonate de soude et on attend que la teinte brun foncé de la liqueur ait disparu.

On fait alors écouler lentement le bicarbonate et l'on ferme le robinet avant que l'entonnoir ne soit complètement vide. On laisse bouillir encore cinq minutes et l'on retire du feu.

Le bouchon, l'intérieur de l'entonnoir et son tube sont lavés à l'eau distillée, le ballon est rempli d'eau distillée bouillante et bouché avec précaution. On laisse refroidir et on complète le volume avec de l'eau distillée; on agite et on prend dans une capsule de porcelaine 200 centimètres cubes du volume total pour le titrage. On verse en agitant la liqueur de bichromate contenue dans une burette divisée en dixièmes de centimètres cubes, et l'on essaye de temps en temps si une goutte de la liqueur bleuit encore le ferricyanure de potassium, disposé en gouttelettes dans une cuvette à photographie.

(1) Ce réglage du robinet est très important; l'ébullition de la liqueur doit être obtenue avant l'écoulement complet du bicarbonate de soude ; l'air ne devant jamais rentrer dans l'appareil, les 10 centimètres cubes de liqueur nitrique doivent être introduits avant qu'il ne soit vide.

Le nombre de centimètres cubes de bichromate versés est multiplié par 1,25, le chiffre obtenu est retranché de 50 et la différence multipliée par 0,33572 donne directement le tant pour cent en azote du nitrate de soude.

Depuis près d'un an, cette méthode est employée par M. Debesse, chimiste au laboratoire agronomique de Seine-et-Oise, qui, ayant eu souvent, dans les usines de produits chimiques, à doser l'azote nitrique des nitrates du commerce, a pu constater lui-même les résultats erronés du procédé primitif de Pelouze. Par contre, une longue pratique du nouveau mode opératoire qu'il a soumis à une sérieuse vérification lui a permis d'en reconnaître la simplicité et l'exactitude; je suis heureux de lui en exprimer ici ma reconnaissance. Voici dans le tableau suivant quelques chiffres puisés dans les registres du laboratoire.

AZOTE %.	Procédé Schlœsing-Grandeau.	Procédé Houzeau.	Procédé au sulfate de protoxyde de fer.	Chiffre théorique.
Nitrate de soude pur............	16.45	»	16.45	16.47
Superphosphate azoté............	5.45	5.40	5.50	»
Nitrate de soude commercial......	15.80	»	15.75	»
	15.40	»	15.45	»
	15.65	»	15.60	»

Grâce à la rapidité de l'opération, nous avons pu, au laboratoire agronomique de Seine-et-Oise, faire face à de nombreuses analyses de nitrates de soude qui nous arrivent toutes à la fois au printemps. En effet, il ne faut pas plus d'une heure pour mener à bien 5 dosages de nitrates. Enfin nous avons pu l'appliquer au dosage de l'azote nitrique dans les engrais, en remplacement de la méthode Schlœsing-Grandeau, dans tous les cas où celle-ci est employée.

Pour conserver indéfiniment la liqueur de protosulfate de fer sans altération, il est bon de la tenir à l'abri de l'air, ce que l'on obtient aisément en se servant d'un flacon portant un bouchon en caoutchouc percé de deux trous. Dans l'un de ces trous pénètre un tube en siphon, dont la courte branche plonge au fond du flacon, et dont la grande, munie à son extrémité d'un robinet en verre, descend en dehors un peu plus bas que le flacon; l'autre trou porte un tube qui affleure le bouchon à l'intérieur, et communique avec l'appareil à acide carbonique dont on se sert pour conserver

les solutions de protochlorure d'étain, et qui consiste en un ballon percé d'un trou vers le fond, et rempli de marbre, le tout plongeant dans de l'acide chlorhydrique étendu contenu dans un seau cylindrique en verre.

Cette liqueur se conserve ainsi des mois sans altération. Il est bon toutefois, quand il y a longtemps qu'on s'en est servi, de joindre aux nitrates de soude du commerce à doser un essai avec la liqueur titrée de nitrate de soude pur, afin de tenir compte de la correction à faire s'il y a lieu.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Recherches sur les hyposulfates ; K. KLÜSS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **246**, p. 179 à 220 et 284 à 306). — L'auteur fait ressortir d'abord les lacunes et les erreurs que présente l'histoire de ces sels ; ainsi on admet que tous les sulfates, secs ou en solution, sont très stables, ce qui n'est réellement exact que pour les sels alcalins et alcalino-terreux ; ceux des métaux lourds sont décomposés par l'ébullition, ou même déjà à 100° si la solution est concentrée. Il admet, comme l'avait fait Berzélius, puis Kolbe, qu'il faudrait dédoubler la formule de l'acide hyposulfurique $S^2O^6H^2$, qui ne se comporte pas comme un acide bibasique. Il conserve néanmoins cette formule. Pour l'analyse de ces sels, le mieux est de les convertir en sulfates et de doser l'acide sulfurique (100 SO^4Ba correspondant à 30,9 S^2O^5).

Hyposulfate de bismuth. — Par dissolution de l'hydrate de bismuth dans une solution d'acide hyposulfurique à une douce chaleur, puis évaporation sur l'acide sulfurique, on obtient des cristaux transparents rhomboédriques, efflorescents, du sel basique $S^2O^5.Bi^2O^3 + 5$ aq, dont la dernière molécule d'eau ne peut pas être éliminée sans décomposition. Les cristaux sont du type clinorhombique ($\beta = 63°,15$). Si l'on verse la solution acide de ce sel dans une grande quantité d'eau à 60°, il se précipite un sel plus basique soluble dans les acides, $3S^2O^5.4Bi^2O^3 + 5$ aq.

Hyposulfate stanneux. — L'acide hyposulfurique concentré dis-

sout l'hydrate stanneux dans le rapport de 1 : 1 ; mais cette combinaison n'a pas été obtenue cristallisée. Concentrée sur l'acide sulfurique, la solution laisse d'abord déposer un sel basique, puis se décompose avec dégagement de SO^2. Versée dans l'eau, la solution primitive fournit une poudre légère qui est un sel basique $S^2O^5.8SnO+9H^2O$. Chauffé à l'abri de l'air, ce sel donne du gaz sulfureux, de l'oxyde stannique et du sulfure stannique.

Hyposulfate de thorium $(S^2O^6)^2Th+4aq$. — Sel cristallin blanc très instable, obtenu en évaporant dans le vide la solution hyposulfurique d'hydrate de thorium.

Hyposulfates de chrome. — Le *sel normal* $(S^2O^6)^3(Cr^2)+18\,aq$ se dépose par évaporation de sa solution en petits octaèdres violets, du système régulier. Sa solution devient verte à 70°. Si l'hydrate chromique est en excès sur l'acide hyposulfurique, on obtient une solution verte, rouge par transparence, qui se dessèche par l'évaporation en une masse brillante, soluble dans l'alcool, d'où l'éther précipite des flocons d'un vert clair $4S^2O^5.3Cr^2O^3+24\,aq$.

Hyposulfates d'urane. — En précipitant une solution concentrée de tétrachlorure d'uranium par l'hyposulfate de sodium, on obtient un précipité gris noir du sel basique $S^2O^5.7UO^2+8\,aq$. Avec des solutions très étendues, le précipité, qui est plus clair, renferme $S^2O^5.8UO^2+21\,aq$. L'auteur n'a pu obtenir le sel normal, ni celui d'uranyle, pas plus que ceux de zirconium et de vanadium.

Hyposulfate d'ammonium $S^2O^6(AzH^4)^2+0{,}5H^2O$. — Cristallise par l'évaporation de sa solution, obtenue par double décomposition, en petites aiguilles feutrées devenant anhydres à 75° et solubles dans 0,56 partie d'eau froide ; l'ébullition ne l'altère pas. Les cristaux sont du type clinorhombique.

Hyposulfate de glucinium. — L'auteur n'a obtenu que le sel basique $2S^2O^5.5GlO+14\,aq$, sous forme d'une masse gommeuse soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Hyposulfates de fer. — Le *sel ferreux* $S^2O^6Fe+7H^2O$, déjà décrit par Heeren et par M. Topsoë, perd $5H^2O$ sur le chlorure de calcium. Il se dissout dans 0,59 partie d'eau à 18°. Le *sel ferrique normal* n'a été obtenu qu'en solution ; celle-ci se décompose par concentration dans le vide en donnant du sulfate ferrique et de l'acide sulfureux, qui réduit une autre partie du sel à l'état de sel ferreux. En versant la solution dans beaucoup d'eau à 70°, on précipite le *sel basique* brun $S^2O^5.8Fe^2O^3+14\,aq$. On obtient un autre sel basique $(S^2O^5)^2Fe^2O^3$ en traitant l'hyposulfale ferreux -ar l'eau oxygénée. La solution devient rouge vineux; évaporée

dans le vide à consistance sirupeuse, elle se décompose d'après l'équation

$$2(2S^2O^5.Fe^2O^3) = 2S^2O^6Fe + (SO^4)^3(Fe^2) + SO^2.$$

L'alcool donne dans la solution rouge un précipité brun clair renfermant $S^2O^5.3Fe^2O^3 + 8$ aq.

Hyposulfate de cobalt $S^2O^6Co + 8H^2O$. — Déjà étudié par Heeren et par M. Topsoë, ce sel perd $4H^2O$ sur l'acide sulfurique. Il se dissout dans 0,49 partie d'eau à 19°. En ajoutant de l'alcool à la solution de ce sel, on obtient par évaporation des petits prismes roses ne renfermant que $6H^2O$.

Hyposulfates de cuivre. — Le *sel normal* $S^2O^6Cu + 5H^2O$, déjà décrit par Heeren (avec $4H^2O$), par Topsoë et par Rammelsberg, est soluble dans 0,64 partie d'eau à 18°,5. Cristallisé à 35-40°, il ne renferme que $4H^2O$. Sa solution concentrée se décompose à 50-55°, avec dégagement de SO^2 et dépôt de cuivre cristallin.

En faisant digérer l'hydrate cuivrique avec une solution concentrée d'acide hyposulfurique, il se convertit en *sel basique* $S^2O^5.4CuO + 4$ aq, sous forme d'une poudre verte. Le même sel, mais avec $3H^2O$, se dépose lorsqu'on chauffe à 70° une solution étendue d'acétate de cuivre, additionnée d'hyposulfate de sodium; c'est alors une poudre bleu clair.

Hyposulfate de mercure. — La solution d'oxyde mercurique dans l'acide hyposulfurique se décompose à une douce chaleur en sulfate mercureux et acide sulfurique; mais si l'on emploie un excès d'oxyde de mercure, celui-ci se transforme à froid en *hyposulfate basique* $2S^2O^5.5HgO$, comme l'a déjà montré Rammelsberg. On obtient le même sel en précipitant par l'alcool la solution de l'hyposulfate neutre. Le sel sec est décomposé par la chaleur, à l'abri de l'air, d'après l'équation

$$2(2S^2O^5.5HgO) = 5SO^4Hg + 2SO^4Hg^2 + Hg + SO^2.$$

Le même sel est vivement décomposé, avec mise en liberté de mercure, lorsqu'on l'arrose d'une goutte d'acide sulfurique concentré. L'auteur n'a obtenu qu'une fois le *sel normal* $S^2O^6Hg + 4H^2O$ en abandonnant à l'évaporation la solution de HgO dans un excès d'acide hyposulfurique. Il formait de grands cristaux prismatiques, transparents, décomposables par l'eau avec formation du sel basique; il se décomposait même spontanément après quelques heures.

Hyposulfate d'aluminium $(S^2O^6)^3Al^2 + 18H^2O$. — La solution de ce sel, obtenue par digestion de l'alumine avec l'acide hyposulfu-

rique, ou par double décomposition, étant concentrée à une douce chaleur, puis sur l'acide sulfurique, fournit le sel normal en tables transparentes perdant $6H^2O$ sur l'acide sulfurique. Ils fondent vers 60° avec décomposition partielle.

ISOMORPHISME DANS LES HYPOSULFATES. — Dans cette partie de son mémoire, l'auteur étudie les sels doubles formés par l'acide hyposulfurique. On peut classer une partie des hyposulfates en quatre séries :

I.	$S^2O^6R^2$ rhomboédrique	K, Rb, (Tl)
II.	$S^2O^6R^2 + 2H^2O$ orthorhombique....	Na, Li, Ag
III.	$S^2O^6R'' + 4H^2O$ rhomboédrique	Pb, Sr, Ca
IV.	$S^2O^6R'' + 6H^2O$ anorthique.........	Mg, Zn, Cd, Ni, Mn

Le sel de thallium, qui est clinorhombique, peut cependant cristalliser avec le sel de potassium. Les sels de Na et Li peuvent cristalliser ensemble en toutes proportions, et l'hyposulfate double de sodium et d'argent doit plutôt être considéré comme un mélange de sels isomorphes; en effet, le rapport de Ag à Na n'est pas toujours exactement de 1 : 1. Le sel de baryum, qui est clinorhombique, cristallise avec le sel de sodium, comme l'a montré M. Krant; mais, d'après Rammelsberg, le rapport de Ba à Na n'est pas exactement de 1 à 2. En faisant cristalliser ce sel double, l'auteur a observé d'abord les rapports $15Na^2$: Ba, et finalement 25Ba à Na^2; le rapport 3Ba à 5Na a été observé pour un sel intermédiaire ayant la forme du sel de sodium. Le mélange des sels de baryum et de lithium dépose d'abord des cristaux ayant la forme du sel de baryum, mais ne renfermant que 2 0/0 du sel de lithium, par conséquent mélangé par entraînement; les dernières portions des cristaux étaient presque uniquement du sel de lithium. Un mélange de sels de Ag et de Ba en rapports moléculaires fournit d'abord des cristaux clinorhombiques (sel de Ba) offrant les rapports Ag^2 à 2Ba, puis des cristaux orthorombiques avec $7Ag^2O$ pour 6BaO. Le sel de K ne cristallise avec aucun des sels du deuxième groupe. Un mélange de sels de Tl et de Na donne d'abord des lamelles où prédomine le sel de Tl, dans le rapport de 9 à 4, avec la forme rhomboédrique; les cristaux suivants étaient du sel de Na pur. Le mélange des sels de Tl et Li (1) fournit dans les cristallisations intermédiaires des cristaux clinorhombiques (sel de Tl) renfermant les sels de Tl et de Li dans le rapport de 3 : 4. Le mélange des

(1) L'hyposulfate de thallium se dissout dans $2^{gr},39$ d'eau à 18°,5; celui de lithium, dans $0^{gr},68$ à 20°.

sels de Tl et de Ag fournit des cristaux anorthiques (?) ayant pour composition $2S^2O^6Tl^2.S^2O^6Ag^2$.

L'auteur a obtenu de même des cristaux mixtes $3S^2O^6Tl^2.2S^2O^6Ba$, ainsi que $4S^2O^6Tl^2.S^2O^6Ba$.

Le sel de baryum paraît aussi pouvoir cristalliser avec les sels du troisième groupe. Quant aux sels du quatrième groupe cités plus haut, ils ne cristallisent avec aucun des autres, ni avec les sels de baryum ou de thallium.

Quant aux autres hyposulfates appartenant au type anorthique, celui de cuivre avec $5H^2O$, celui de fer avec $7H^2O$ et celui de cobalt avec $8H^2O$, ils ne cristallisent ni avec les autres ni entre eux. Par contre, ils cristallisent, ainsi que les autres hyposulfates anorthiques, sauf celui de Mg, avec le sel d'ammonium. Les cristaux mixtes ainsi obtenus ont la forme *clinorhombique* du sel d'ammonium et pour formule générale :

$$\begin{matrix} mS^2O^6R'' \\ nS^2O^6(AzH^4)^2 \end{matrix} + 3\,\frac{m+n}{2}\,H^2O.$$

Hyposulfate zinc-ammonique. — Cristaux prismatiques $S^2O^6Zn.5S^2O^6Am^2 + 9H^2O$. Rapport des axes, 2,0597 : 1 : 1,2042 ; $\beta = 89°8'$. Accompagnés de lamelles de composition un peu différente.

Sel cadmio-ammonique $S^2O^6Cd.2S^2O^6Am^2 + 4{,}5H^2O$. — Rapport des axes, 2,1299 : 1 : 2,2263 ; $\beta = 89°11'$.

Sel ferroso-ammonique $S^2O^6Fe.3S^2O^6Am^2 + 6H^2O$. — Angle $\beta = 89°9'$. Il se forme, en outre, des cristaux analogues au sel suivant :

Sel mangano-ammonique $2S^2O^6Mn.9S^2O^6Am^2 + 16{,}5H^2O$. — Cristaux prismatiques roses. Isomorphe avec le composé zincique.

Sel nickélo-ammonique. — Composition du sel manganeux, isomorphe avec le sel de zinc. Il en est de même du sel cobalteux.

Sel cuprammonique. — Ce sel, quoique cristallisé dans le type clinorhombique, n'est pas isomorphe avec les précédents. Il se présente en cristaux volumineux bleus $2S^2O^6Cu.S^2O^6(AzH^4)^2 + 8H^2O$. Rapport des axes, 0,6874 : 1 : 0,3549 ; $\beta = 84°30'$.

Sel double d'aluminium et d'ammonium

$$(S^2O^6)^3Al^2.S^2O^6(AzH^4)^2 + 27H^2O.$$

Cristaux clinorhombiques volumineux. Rapport des axes, 5,2672 : 1 : 3,6620 ; $\beta = 68°7'$.

Quant aux détails très minutieux dans lesquels entre l'auteur, nous devons renvoyer au mémoire original, qui comprend les données cristallographiques. ED. W.

Sur l'antimoine amorphe; F. HÉRARD (*C. R.* 1888, t. **107**, p. 420). — La modification allotropique de l'antimoine, signalée par Gore, peut s'obtenir en chauffant l'antimoine dans un courant d'azote. C'est une poudre présentant au microscope l'aspect de petites sphères réunies en chapelet, $D_0 = 6{,}22$.

Ce corps fond à 614°, tandis que l'antimoine cristallisé fond à 410°. P. A.

Sur le bismuth amorphe; F. HÉRARD (*C. R.* 1889, t. **108**, p. 293). — Le bismuth, chauffé dans l'azote au rouge vif, donne des vapeurs verdâtres qui se condensent sous forme de poussière grisâtre, d'un aspect analogue à l'antimoine amorphe. Le point de fusion est de 410°, la densité de 9,483. P. A.

Sur l'anhydride azoteux, le peroxyde d'azote et le chlorure de nitrosyle; A. GEUTHER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **245**, p. 96). — L'action de l'acide arsénieux sur l'acide azotique de 1,4 de densité fournit un mélange d'anhydride azoteux et de peroxyde d'azote (Nylander, Hasenbach). En distillant ce mélange à 30°, on peut condenser le peroxyde d'azote dans un récipient tenu à 15°, puis l'anhydride azoteux dans un récipient suivant refroidi par un mélange réfrigérant. En rectifiant de nouveau ce dernier, il y a toujours décomposition partielle en AzO et AzO^2, produits de sa dissociation à l'état de vapeur.

L'anhydride azoteux commence à bouillir à + 3°,5. Sa densité à l'état liquide a été trouvée :

à	— 8°	— 4°	— 1°	0°	+ 1°	+ 2°
	1,4640	1,4555	1,4510	1,4490	1,4485	1,4470

Le peroxyde d'azote, qui bout à 26°, a pour densité :

à	— 5°	— 4°	— 2°	— 1°	0°	+ 5°	+ 10°	+ 15°
	1,5035	1,503	1,502	1,500	1,4935	1,488	1,477	1,474

D'après l'auteur, le chlorure d'azotyle AzO^2Cl ne se forme ni par l'action de PCl^5 sur les azotates, ni par son action sur le peroxyde d'azote ; il a opéré avec ce dernier à la température de —5° et n'a obtenu comme produit condensable que du chlorure de nitrosyle AzOCl, distillant à + 2°. Le chlorure d'azotyle ne paraît donc pas exister.

Densité de AzOCl :

à	— 18°	— 15°	— 12°
	1,433	1,425	1,4145

ED. W.

Sur les acides phosphotungstiques et arsénio-tungstiques ; Fr. KEHRMANN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **245**, p. 45 à 57). — L'auteur a déjà décrit les acides phosphotungstiques et quelques-uns de leurs sels (*Bull.*, t. **46**, p. 502). Il complète et rectifie en partie dans ce mémoire ce qu'il a annoncé à ce sujet.

L'*α-anhydrophospholutéotungstate de potassium* (sel de l'acide B) renferme $K^3PTu^8O^{28} + 8H^2O$ et non $20H^2O$. Il cristallise en prismes dissymétriques dont les constantes ont été établies par M. Stuhlmann et sont consignées dans le mémoire de l'auteur. Le *sel d'ammonium*, aussi avec $8H^2O$, est isomorphe avec le sel de potassium ; il paraît en être de même pour le *sel d'argent*

$$Ag^3PTu^8O^{28} + 8H^2O.$$

Le *sel de plomb* cristallise en prismes jaunes, solubles dans l'eau ; une grande quantité d'eau en précipite un sel basique.

ACIDES ARSÉNIOTUNGSTIQUES. — Ces combinaisons ont été décrites en premier lieu par M. Gibbs, puis par M. Fremery (*Bull.*, t. **42**, p. 457). L'acide décrit par ce dernier n'est pas, d'après l'auteur, une combinaison homogène, mais un mélange de deux acides ayant même constitution que les acides phosphotungstiques. La solution concentrée de l'acide préparé d'après le procédé de M. Fremery, étant additionnée à l'ébullition de chlorure de potassium en poudre, il se sépare d'abord des prismes courts, jaunes, puis des prismes déliés groupés concentriquement. Les premiers constituent le sel potassique de l'acide α-anhydro-arséniolutéotungstique. Pour obtenir cet acide, l'auteur part du tungstate de sodium et procède comme pour l'acide phosphotungstique en décomposant le sel d'ammonium par l'eau régale.

L'acide α-anhydro-arséniolutéotungstique cristallise en tables hexagonales jaunes qui ont pour composition $AsTu^8O^{28}H^3 + 16H^2O$, et son sel de potassium cristallise avec $8H^2O$, comme le composé phosphorique avec lequel il est isomorphe et auquel il ressemble en tout point ; il en est de même du sel d'ammonium. Les autres sels de cet acide ressemblent aussi aux composés phosphoriques correspondants.

Le sel *neutre* (ou ortho) d'argent $AsTu^8O^{29}Ag^5$ est un précipité blanc, ainsi que le sel neutre de plomb. Les sels neutres de cuivre, de calcium, de magnésium, de zinc, sont solubles et restent par l'évaporation sous l'aspect d'un vernis. ED. W.

Sur les chlorures doubles formés par les sesquichlorures; G. NEUMANN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **244**, p. 329 à 348). — L'auteur prépare les chlorures doubles du *chlorure ferrique* en dissolvant à saturation et à chaud du chlorure ferrique dans l'acide chlorhydrique fumant et y ajoutant le chlorure à combiner. Après filtration sur du coton de verre et refroidissement, le chlorure double cristallise. Il a obtenu ainsi les chlorures doubles suivants :

$Fe^2Cl^6.4KCl + 2H^2O$; cristaux rouge brun, octaèdres ou dodécaèdres rhomboïdaux (?).
$Fe^2Cl^6.4AzH^4Cl + 2H^2O$; cristaux rouge grenat.
$Fe^2Cl^6.4RbCl + 2H^2O$; dodécaèdres rhomboïdaux jaunes.
$Fe^2Cl^6.2MgCl^2 + 2H^2O$; cristaux volumineux, très hygroscopiques.
$Fe^2Cl^6.2GlCl^2 + 2H^2O$; ressemble au sel de rubidium.

Chlorure chromique. — Ses chlorures doubles sont beaucoup plus difficiles à obtenir puisqu'ils sont décomposés par l'eau. Pour les préparer, l'auteur dissout le chlorure chromique dans l'alcool à 96-97 degrés centésimaux, le sature de gaz chlorhydrique et le fait bouillir au réfrigérant à reflux après addition du second chlorure, puis distille l'alcool jusqu'à ce que le liquide qui distille accuse, par le sulfate de cuivre anhydre, la présence de l'eau. Par le refroidissement, le chlorure double se dépose sous forme d'une poudre cristalline violette. L'auteur a obtenu ainsi les chlorures doubles avec KCl, AzH^4Cl, RbCl, $MgCl^2$, $GlCl^2$. Tous ces sels ont pour formule générale $Cr^2Cl^6.4MCl + 2H^2O$, sauf le composé thalleux qui est anhydre et renferme 6TlCl. Ces résultats diffèrent de ceux obtenus par M. Godefroy.

Chlorure d'aluminium. — L'auteur a cherché à en préparer les chlorures doubles en opérant comme pour le chlorure ferrique, mais il n'a pu obtenir qu'une fois le composé $Al^2Cl^6.4KCl + 2H^2O$ en octaèdres adamantins déliquescents.

Chlorure thallique. — Ses chlorures doubles ont été préparés en dissolvant de l'oxyde thallique ainsi que le chlorure à combiner dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, faisant passer un courant de chlore dans la solution, qui abandonne le chlorure double dans le vide. L'auteur a obtenu ainsi les sels suivants en lames rhomboïdales :

$Tl^2Cl^6.6KCl + 4H^2O$;

$Tl^2Cl^6,6AzH^4Cl + 4H^2O$, le même sel anhydre;

$Tl^2Cl^6.6RbCl$ et $Tl^2Cl^6.3GlCl^2$.

Il assimile à ces chlorures doubles les chlorures intermédiaires

de thallium, ce qu'avait fait en 1864 M. E.Willm, qui a décrit plusieurs de ces sels doubles, ainsi que Rammelsberg. ED. W.

Sur l'oxalate ammoniacal de nickel; C. KRAUT (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **245**, p. 239). — La solution ammoniacale d'oxalate de nickel abandonne peu à peu des croûtes microcristallines vertes. Séchés par expression, ces cristaux ont pour composition $C^2O^4Ni.2AzH^3+5H^2O$; exposés à l'air après expression, ils perdent assez rapidement 1 0/0 d'ammoniaque et 3 molécules H^2O. Ils perdent $4,5H^2O$ sur l'acide sulfurique et retiennent encore un peu d'eau lorsqu'on les chauffe à 100° dans un courant d'air.

ED. W.

Action du cyanure de mercure sur les sels de cuivre; R. VARET (*C. R.*, 1888, t. **107**, p. 1001). — On sait que dans le cyanure de mercure le cyanogène ne se trouve pas au même état que dans les cyanures alcalins, et que ces derniers, mélangés à un sel cuivrique, donnent du cyanure cuivreux avec dégagement de cyanogène.

Le cyanure de mercure, mélangé à un sel oxygéné du cuivre, ne donne pas de dégagement de cyanogène; il y a formation de sel double.

Avec les sels haloïdes de cuivre, il se forme un sel double, dont la formule est $Hg^2(CAz)^2+CuCl^2+6H^2O$.

La solution étendue, chauffée à 30°, dégage du cyanogène et il se dépose du cyanure cuivreux ; si la solution est plus concentrée. le précipité, fleur de pêcher, est un cyanure double de mercure et de cuivre.

En mettant des proportions équimoléculaires de chlorure de cuivre et de cyanure de mercure en solution concentrée, on a des cristaux verts, durs, de $Hg(CAz)^2CuCl^2+6H^2O$, efflorescent, moins soluble que le sel précédent, perdant du cyanogène à 35° avec formation de cyanure cuivreux et cuivrique. P. A.

Sur le sulfite sodico-platosammonique; W. HABERLAND et G. HANEKOP (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **245**, p. 235 à 238). — Pour préparer ce sel, on sature d'acide sulfureux une solution de chlorure platinique acide à 10 0/0, puis on neutralise la solution, devenue jaune clair, par la soude. Il se précipite du sulfite sodico-platineux qu'on redissout, après lavage, dans l'acide chlorhydrique chaud en faible excès ; puis on ajoute à la solution de l'ammoniaque à 20 0/0 jusqu'à redissolution du précipité. Par le refroidissement, on obtient des cristaux tabulaires

rhombiques, incolores et brillants, qui perdent 12,3 0/0 à 100° et environ 16,85 (eau avec un peu d'ammoniaque) à 135°. Ils ont pour composition $[2AzH^3Pt.2SO^2](ONa)^2 + 5{,}5H^2O$ et fournissent par double décomposition les sels de baryum, de cobalt, d'argent, que Peyrone ainsi que M. Clève ont déjà obtenus avec le sel ammoniacal correspondant.

On obtient quelquefois en outre des aiguilles soyeuses qui constituent le même sel, mais avec $4H^2O$. ED. W.

Sur les bases hydroxylammoniées du platine; H. ALEXANDER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **246**, p. 239 à 264). — La première et la seule mention à ce sujet est due à M. W. Lossen, qui a décrit le chlorure $PtCl^2.4AzH^4O$ (*Bull.*, t. **12**, p. 83). L'auteur fait connaître plusieurs combinaisons de cet ordre, correspondant aux bases de Reiset, soit $Pt(AzH^3O.AzH^3O)^2Cl^2$ et $Pt(AzH^3O)^2Cl^2$; au sel vert de Magnus (chloroplatinite de la première base de Reiset); au chlorure de Peyrone, ou plutôt à son hydrate.

ACTION DE L'HYDROXYLAMINE SUR LE CHLOROPLATINITE DE POTASSIUM. — Si l'on ajoute 4 molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine à 1 molécule de chloroplatinite de potassium en solution à 10 0/0, puis une quantité de carbonate alcalin en poudre équivalente au sel d'hydroxylamine, enfin 2 molécules de potasse, on précipite l'*hydrate de platodioxammonium* $Pt(AzH^3O.AzH^3O)^2(OH)^2$ ou $Pt(OH)^2.4AzH^3O$, poudre amorphe blanche *insoluble* dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique et à chaud dans l'acide sulfurique étendu. Il se décompose en partie à 100°; on sait que les hydrates des bases ammoniacales du platine sont solubles et caustiques.

Chlorure de platodioxammonium $Pt(AzH^3O.AzH^3O)^2Cl^2$. — C'est le sel décrit par M. Lossen. On l'obtient en dissolvant l'hydrate dans HCl et saturant par un courant de gaz chlorhydrique, qui diminue sa solubilité et qui le précipite en fines aiguilles nacrées, très solubles dans l'eau et dans l'alcool aqueux, insolubles dans l'alcool absolu. Ce sel déflagre à 110°. Sa solution est précipitée par la potasse, ce qui le distingue des sels de toutes les bases platiniques. Elle donne, avec l'oxalate potassique, même lorsqu'elle est très étendue, un précipité cristallin blanc d'*oxalate de platodioxammonium* $C^2O^4Pt.4AzH^3O$, insoluble dans l'eau froide et dans les acides étendus.

Le *sulfate* $SO^4Pt.4AzH^3O + H^2O$ s'obtient en dissolvant l'hydrate dans une quantité calculée d'acide sulfurique au bain-marie;

il cristallise en partie par le refroidissement en prismes ; l'addition d'alcool précipite le surplus à l'état cristallin. Il est peu soluble dans l'eau froide; au bain-marie, il y a décomposition partielle. Le nitrate n'a pu être obtenu.

Le *phosphate* $(PO^4)^2Pt^3.12AzH^3O + 3H^2O$ est un précipité cristallin.

Chloroplatinite de platodioxammonium

$$Pt(AzH^3O\text{-}AzH^3O)^2Cl^2.PtCl^2.$$

Ce sel, correspondant au sel vert de Magnus, ne se forme pas par l'action de l'hydroxylamine sur le chlorure platineux, mais bien par l'addition de ce dernier à une solution, même très étendue, de platodioxammonium. Il se précipite en petites aiguilles violettes, très peu solubles dans l'eau bouillante, solubles à chaud dans HCl, décomposables par l'acide nitrique et détonant à 100°. Sa solution chlorhydrique jaune abandonne, par l'évaporation au bain-marie, non ce sel lui-même, mais son isomère, le *chlorure de platosoxammonium* $Pt(AzH^3O)^2Cl^2$ (corr. à la 2e base de Reiset), en longues aiguilles orangées. La potasse n'en précipite pas l'hydrate correspondant, qu'on n'obtient pas non plus par l'action de l'oxyde d'argent, qui le décompose profondément.

Action de AzH^3 sur le chloroplatinite dioxyammonique et sur le chlorure oxyammonique. — Le chloroplatinite violet se dissout instantanément dans l'ammoniaque et il se produit aussitôt un précipité blanc d'hydrate dioxyammonique, d'après les réactions successives :

$$PtCl^2.4AzH^3O.PtCl^2 + 4AzH^3 = PtCl^2.4AzH^3O + PtCl^2 + 4AzH^3,$$

et

$$PtCl^2.4AzH^3O + 2AzH^3 + 2H^2O = Pt(OH)^2.4AzH^3O + 2AzH^4Cl.$$

Avec le chlorure de platosoxyammonium, il y a fixation d'ammoniaque ($2AzH^3$) et formation d'un précipité floconneux rougeâtre soluble dans HCl étendu ; la solution, additionnée de HCl concentré, abandonne des aiguilles déliées, incolores, de *chlorure de platosoxaminammonium* $Pt{<}\begin{matrix}AzH^3O\text{-}AzH^3.Cl\\AzH^3\text{-}AzH^3O.Cl\end{matrix}$. La solution de ce sel donne un précipité d'hydrate avec les alcalis et des précipités cristallins avec les carbonates, oxalates et phosphates alcalins. Le chloroplatinite de potassium y produit un précipité caractéristique d'aiguilles vertes du *chloroplatinite* $Pt{<}\begin{matrix}AzH^3O.AzH^3.Cl\\AzH^3.AzH^3O.Cl\end{matrix}{>}PtCl^2$.

Action de l'hydroxylamine sur le chlorure platineux et le chlorure platinique. — L'hydroxylamine en grand excès trans-

forme à froid le chlorure platineux en une masse légère, grise ou brune, qui, dissoute dans l'acide chlorhydrique *froid*, fournit, par l'addition d'alcool absolu ou par saturation par le gaz chlorhydrique, des cristaux de chlorure de platodioxammonium. L'action de HCl *chaud* donne au contraire le chlorure de platosoxammonium. La liqueur filtrée, concentrée et additionnée d'alcool fournit une poudre blanche légère, détonant à 140° et ayant à peu près pour composition $Pt(OH)Cl.4AzH^3O + 2H^2O$. En traitant le chloroplatinite de potassium (1 mol.) par 2 molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine, on obtient, après addition de CO^3K^2 une solution pourpre, d'où se dépose après quelque temps avec effervescence une poudre amorphe brun chamois, puis un nouveau précipité brun par la concentration. Cette poudre brune est à peu près exempte de chlore et parait constituer la base $Pt(OH)^2.2AzH^3O$.

Le chlorure platinique n'a pas conduit à des résultats précis.

ED. W.

CHIMIE ORGANIQUE.

Ethers butyliques mixtes et proprement dits; E. REBOUL (*C. R.*, t. **108**, p. 39 et 162). — Tous ces éthers ont été préparés par l'action de l'alcool sodé sur le bromure alcoolique. La théorie prévoit dix isomères; on a pu en préparer six.

Les dérivés monosodés des alcools butyliques ont été préparés par l'action directe du sodium sur l'alcool, à l'ébullition au réfrigérant ascendant.

La réaction, qui se fait bien avec les alcools primaires et secondaires, est très difficile avec le triméthylcarbinol.

Dans tous les cas, on obtient une masse blanche, dont la formule brute commune est $C^4H^9ONa + 2C^4H^{10}O$. Les deux molécules d'alcool de cristallisation peuvent être chassées, soit dans le vide sur l'acide sulfurique, soit dans un courant d'hydrogène sec, soit par bain d'huile à 220°.

Tous ces dérivés sodés, ainsi obtenus, traités par l'eau, régénèrent l'alcool correspondant, ce qui prouve qu'il n'y a pas eu transposition moléculaire.

Le dérivé sodé de l'alcool tertiaire se sublime à 210-220°.

En faisant agir les quatre dérivés sodés des alcools sur les quatre bromures butyliques, on a pu préparer six éthers sur dix théoriquement possibles.

C'est qu'en effet il peut se produire deux réactions. Ou bien il se forme l'éther et du bromure de sodium

$$C^4H^9ONa + C^4H^9Br = NaBr + C^4H^9OC^4H^9,$$

ou bien on obtient un butylène par la soustraction d'une molécule d'acide bromhydrique au bromure de butyle.

Dans tous les cas, on a toujours opéré en chauffant à 100° pendant quatre-vingts heures en tube scellé une molécule de dérivé sodé avec un peu moins d'une molécule de bromure de butyle. Le tube refroidi était ouvert, et l'on recueillait les gaz, s'il y en avait, dans du brome, puis on chauffait au bain d'huile et le liquide distillé était rectifié par distillation fractionnée.

1° *Éther butylique diprimaire normal* $\begin{matrix} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2 \\ CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2 \end{matrix} > O.$ — Déjà obtenu par Lieben et Rossi par le même procédé. Cet éther se forme également par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool butylique normal $D_0 = 0,784$. Il bout à 141°.

2° *Éther butylisobutylique* $\begin{matrix} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2 \\ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CH^2 \end{matrix} > O.$ — C'est un liquide léger, d'une odeur d'ananas, bouillant à 131,5-132°. Sa densité est 076,3 à 15°,5. Chauffé dans l'acide bromhydrique, il donne les deux bromures correspondants et de l'eau. Obtenu par l'action du bromure normal sur l'alcool isobutylique sodé.

3° *Éther butylique primaire normal secondaire*

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2 \\ \begin{matrix} CH^3\text{-}CH^2 \\ CH^3 \end{matrix} > CH \end{matrix} > O.$$

Liquide insoluble dans l'eau, d'odeur d'ananas, bouillant à 131-131°,5. Sa densité est 0,7687 à 15°. Décomposable par HBr en bromure normal et bromure secondaire. Obtenu par le bromure normal et l'alcool butylique secondaire sodé.

4° *Éther butylique primaire normal tertiaire*

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2 \\ (CH^3)^3\text{-}C \end{matrix} > O.$$

Obtenu par le bromure normal et le triméthylcarbinol sodé. La réaction est lente. On obtient, outre l'éther qui bout à 124-125°, du triméthylcarbinol et un *butylène* $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH^2$, dont le bromure bout à 165-167°.

$$(CH^3)^3C\text{-}ONa + CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2Br = (CH^3)^3C\text{-}OH + CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH^2 + NaBr.$$

L'éther ensuite se dédouble par l'acide bromhydrique en bromure normal bouillant à 101° et bromure tertiaire bouillant à 71°.

5° *Éther di-isobutylique* $[(CH^3)^2CH\text{-}CH^2]^2O$. — Obtenu par l'action du bromure isobutylique sur l'alcool isobutylique sodé. C'est un liquide incolore, d'odeur suave, peu soluble dans l'eau. D=0,7616 à 15°. Il bout à 122-122°,5.

Wurtz en voulant préparer cet éther par l'action de l'iodure isobutylique sur l'isobutylate de potassium, n'a obtenu qu'un mélange d'alcool et d'hydrocarbure.

6° *Éther isobutylique secondaire* $\begin{matrix}(CH^3)^2\text{-}CH\text{-}CH^2 \\ \begin{matrix}CH^3\text{-}CH^2 \\ CH^3\end{matrix}\!>\!CH\end{matrix}\!>\!O$. — Se forme par l'action du bromure isobutylique sur l'alcool secondaire sodé. Il se forme, en même temps, de l'alcool secondaire et de l'isobutylène $\begin{matrix}CH^3 \\ CH^3\end{matrix}\!>\!C{=}CH^2$.

L'éther, insoluble dans l'eau, bout à 121-122°. D=0,7652 à 15°. Il se scinde par l'acide bromhydrique en bromure isobutylique et secondaire.

L'*éther isobutylique tertiaire* n'a pu être obtenu ni par l'action du bromure isobutylique sur l'alcool tertiaire sodé, ni par le bromure tertiaire sur l'alcool isobutylique sodé. Dans le premier cas, il se forme du triméthylcarbinol et de l'isobutylène; dans le second, de l'alcool isobutylique et de l'isobutylène.

L'*éther butylique disecondaire*, obtenu par le zinc-éthyle et l'oxychlorure d'éthylidène, n'a pu être obtenu par l'alcool butylique secondaire sodé et le bromure secondaire. Il se fait uniquement de l'éthyléthylène

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHONa\text{-}CH^3 + CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHBr\text{-}CH^3 = CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH.OH\text{-}CH^3 + CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH^2 + NaBr.$$

Une réaction analogue se produit quand on essaye de faire réagir le bromure tertiaire et le triméthylcarbinol sodé.

P. A.

Combinaison du glycol sodé avec le glycol; R. DE FORCRAND (*C. R.* 1883, t. **97**, p. 1160). — On obtient facilement la combinaison du glycol avec le glycol sodé $C^2H^4(OH)^2 + C^2H^4(OH)(ONa)$ en dissolvant 1 atome de sodium dans 2 molécules de glycol. On doit ajouter d'abord le sodium en petits morceaux; on chauffe vers la fin jusqu'à 150°. La liqueur se prend, par le refroidissement, en un amas de petits cristaux secs, incolores et brillants.

Les déterminations calorimétriques ont montré que la combinaison du glycol avec le glycol sodé dégage 7 cal,025, nombre considérable, qui n'est dépassé, pour ce genre de combinaison, que

dans la combinaison du méthylate de sodium avec l'alcool méthylique ($8^{cal},84$). Il est à remarquer que ces deux combinaisons sont précisément données pour les premiers termes des alcools mono- et diatomiques. P. A.

Combinaisons alcooliques du glycol sodé; B. DE FORCRAND (*C. R.* 1889, t. **108**, p. 240). — Pour obtenir ces combinaisons, on dissout 1 atome de sodium dans 3 ou 4 molécules d'alcool; après refroidissement, on ajoute 1 molécule de glycol; la masse se dissout avec dégagement de chaleur; puis on chasse la plus grande partie de l'alcool au bain d'huile dans un courant d'hydrogène. Dès qu'il se forme des cristaux à chaud, on arrête l'opération, et par le refroidissement on obtient des cristaux incolores, d'une composition $C^2H^5NaO^2 + C^nH^{2n} + ^2O$.

La combinaison $C^2H^5NaO^2 + CH^4O$ est en paillettes incolores et brillantes. La combinaison des 2 molécules dégage $6^{cal},14$.

L'alcool éthylique donne une combinaison analogue ($5^{cal},01$) en aiguilles incolores très altérables par l'humidité.

La combinaison propylique dégage $6^{cal},42$.

De tous ces composés l'alcool peut être éliminé à 150° dans un courant d'hydrogène. Mais l'alcool est retenu à froid quand on expose le corps sous des cloches en présence d'acide sulfurique.

En résumé, le glycol déplace à froid les alcools monoatomiques de leurs combinaisons métalliques.

La combinaison du glycol sodé et d'un alcool dégage plus de chaleur que celle des glycérinates ou des alcoolates avec les alcools. P. A.

Sur un produit de condensation de l'éther acétoacétique avec l'uréthane; J. MEISTER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **244**, p. 233 à 253). — La combinaison commence déjà lentement à froid. Elle est plus complète en tubes scellés à 140-150°. Pour 20 grammes d'éther acétylacétique, on emploie 10 grammes d'uréthane et 10 centimètres cubes d'éther, avec addition de sel ammoniac qui augmente le rendement. Il se produit dans les tubes une forte pression due à de l'acide carbonique. Le produit, privé d'éther par la distillation, puis de l'excès d'éther acétylacétique par une lessive de potasse, est distillé dans un courant de vapeur d'eau et le liquide distillé est épuisé par l'éther. La solution éthérée abandonne par la distillation une huile incolore, à odeur aromatique, insoluble dans l'eau, distillant dans le vide à 238°, avec décomposition partielle. C'est de l'éther β-*amidocrotonique car-*

boxéthylé $C^9H^{15}AzO^4$ ou $CH^3\text{-}C\begin{smallmatrix}\diagup CH.CO^2C^2H^5\\ \diagdown AzH.CO^2C^2H^5\end{smallmatrix}$. On l'obtient, en effet, aussi par l'action de l'éther chloroxycarbonique à 130° sur l'éther amidacétylacétique

$$CO\begin{smallmatrix}\diagup OC^2H^5\\ \diagdown Cl\end{smallmatrix} + C^6H^{11}AzO^2 = C^9H^{15}AzO^4 + HCl.$$

Le produit $C^9H^{15}AzO^4$ est instable vis-à-vis des acides; il est décomposé par HCl en $CO^2.AzH^3$, chlorure d'éthyle et acétone. Par contre, la potasse aqueuse, même concentrée et bouillante, est sans action. Traité par la potasse alcoolique, il fournit du carbonate potassique qui se précipite. La solution, privée de l'excès de potasse par CO^2 ou HCl, puis distillée, laisse une huile aromatique, ayant pour composition $C^{12}H^{23}AzO^6$, formée sans doute d'après l'équation :

$$2C^9H^{15}AzO^4 + 4H^2O = C^{12}H^{23}AzO^6 + 2C^2H^6O + 2CO^2 + AzH^3.$$

En tubes scellés, à 130°, avec de la baryte, le composé $C^9H^{15}AzO^4$ est dédoublé en CO^2,AzH^3, acide acétique et acétone.

Le brome, dissous dans l'eau, agit sur $C^9H^{15}AzO^4$ en partie par addition, en partie par substitution, car il donne un composé $C^9H^{14}Br^3AzO^4$; c'est une huile soluble dans l'alcool et dans l'éther, distillable avec la vapeur d'eau. Avec le chlore, agissant sur le produit en suspension dans l'eau, on obtient de même le dérivé trichloré $C^9H^{14}Cl^3AzO^4$ qui perd facilement du chlore.

Action de l'ammoniaque alcoolique. — L'ammoniaque alcoolique n'agit sur le composé $C^9H^{15}AzO^4$ qu'à 160-170° en tubes scellés. Le produit, qui se prend en une bouillie, cristallise après distillation de l'alcool. Les cristaux forment de petites aiguilles, fusibles à 131°, insolubles dans l'eau et dans l'éther, peu solubles dans l'alcool froid. Ce corps représente une combinaison de β-*uramidocrotonamide* et d'alcool $C^5H^9Az^3O^2 + C^2H^6O = C^7H^{15}Az^3O^3$. On ne peut chasser l'alcool sans entraîner une décomposition plus profonde; on ne peut donc l'envisager comme alcool de cristallisation, et il doit résulter de la fixation de AzH^3 sur l'éther uramidocrotonique. Les relations de ces divers composés sont exprimées par les formules de structure :

CH^3	CH^3	CH^3
$\vert$	$\vert$	$\vert$
$CAzHCO^2C^2H^5$	$CAzHCOAzH^2$	$CAzH.COAzH^2$
$\Vert$	$\Vert$	$\Vert$
CH	CH	CH
$\vert$	$\vert$	$\vert$
$C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown OC^2H^5\end{smallmatrix}$	$C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown OC^2H^5\end{smallmatrix}$	$C\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ -AzH^2\\ \diagdown OC^2H^5\end{smallmatrix}$
Éther β-amidocrotonique carboxéthylé.	Éther β-uramidocrotonique.	Amide β-uramidocrotonique (avec alcool).

Le composé $C^7H^{15}Az^3O^3$ est décomposé par l'eau bouillante en urée, acétone, alcool, CO^2 et AzH^3. La potasse concentrée le convertit en partie en une huile $C^{11}H^{20}Az^2O^4$. L'alcool bouillant le transforme de nouveau en $C^9H^{15}AzO^4$.

L'auteur n'a pu obtenir, par l'action de l'aniline sur $C^9H^{15}AzO^4$, un produit correspondant à celui que fournit l'ammoniaque.

ED. W.

Sur la non-existence de l'acide hypogéique dans l'huile d'arachide; L. SCHŒN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **244**, p. 253 à 267). — Cet acide appartenant à la série oléique et renfermant $C^{16}H^{30}O^2$ a été signalé par Scheven et Gœssmann. Les recherches de l'auteur tendent à établir que cet acide n'est autre que l'acide oléique lui-même $C^{18}H^{34}O^2$. Il décrit les sels de baryum, de plomb, de calcium, de cuivre, de lithium, de manganèse, de fer, d'aluminium. L'analyse de tous ces sels a conduit à la formule des oléates. ED. W.

Sur l'acide saccharique cristallisé ou saccharolactonique; O. SOHST et B. TOLLENS (*Lieb. Ann.*, t. **245**, p. 1 à 27). — Les auteurs préparent l'acide saccharique, qui jusqu'à présent n'a pas été obtenu cristallisé, par l'oxydation de l'amidon et non du saccharose; celui-ci fournissant une certaine quantité de lévulose dont le produit d'oxydation entrave la cristallisation de l'acide saccharique. On chauffe au bain-marie, dans des capsules, une bouillie de 100 grammes d'amidon et de 100 grammes d'eau avec 500 centimètres cubes d'acide azotique de 1.15 de densité. L'empois d'abord formé se fluidifie rapidement et quand il commence à se produire un fort dégagement de vapeurs nitreuses, on baisse la température et on évapore le liquide à 60 ou 70°. On étend le résidu sirupeux de son volume d'eau et on neutralise la solution *à chaud* par le carbonate potassique en poudre, puis on ajoute de l'acide acétique. Il se dépose bientôt un magma cristallin de saccharate acide de potassium qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau.

Pour obtenir l'acide libre, les auteurs décomposent le sel d'argent (précipité cristallin) par l'acide chlorhydrique ; ils ont obtenu ainsi par l'évaporation un liquide sirupeux se prenant lentement en une masse cristalline. Ces cristaux ne sont pas déliquescents. Après dessiccation à l'air sur des plaques poreuses, ils fondent à 130-132° et constituent non l'acide saccharique lui-même $C^6H^{10}O^8$

mais un anhydride $C^6H^8O^7$, sans doute

$$\begin{array}{l} CH.OH\text{-}CH.OH\text{-}CH\text{-}CH.OH\text{-}CO^2H \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CO\text{———————}O \end{array}$$

Ce qui montre que c'est bien un acide lactonique, c'est qu'il neutralise 1 molécule NaOH à froid et 2NaOH à chaud. L'acide saccharique en se séparant de ses sels fournit donc l'acide saccharolactonique et diffère en cela de l'acide mucique et de l'acide saccharique de MM. Tiemann et Haarmann (*Bull.*, t. **43**, p. 279).

L'acide saccharolactonique ne réduit pas la liqueur de Fehling; ce n'est qu'après longtemps et vers 100° qu'il exerce une action réductrice. Sa solution récente présente un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +38°$ environ; ce pouvoir rotatoire diminue dans les solutions anciennes et s'abaisse à 19° (M. Herzfeld avait indiqué $+9°,35$, qui est bien le résultat qu'on observe avec la solution du saccharate acide d'ammonium saturé par une quantité titrée d'acide sulfurique).

Saccharates. — Outre les saccharates proprement dits $C^6H^9O^8M$ et $C^6H^8O^8M^2$, on peut concevoir l'existence de saccharolactonates $C^6H^7O^7M$; mais ces sels n'ont pas été observés.

Le *saccharate acide de potassium* $C^6H^9O^8K$, signalé plus haut, est en aiguilles brillantes anhydres, peu solubles dans l'eau froide. Sa réaction est acide. Le *sel acide d'ammonium* $C^6H^9O^8(AzH^4)$, préparé comme celui de potassium, est plus soluble que ce dernier. Le *sel de magnésium* $C^6H^8O^8Mg + 3H^2O$ cristallise en prismes microscopiques, ainsi que le *sel d'argent* $C^6H^8O^8Ag^2$. Le *sel de baryum* est ou anhydre ou cristallisé avec $3H^2O$ (exactement $2^3/_4H^2O$).

Action de HCl sur l'acide saccharique. — L'acide chlorhydrique concentré agit sur le saccharate acide de potassium en donnant le même produit que l'acide mucique et que l'acide isosaccharique, c'est-à-dire l'*acide déhydromucique*, par perte de $3H^2O$. L'identité de cet acide déhydromucique a été établie par ses caractères physiques, par sa transformation en acide pyromucique, etc., enfin par l'étude du sel de baryum qui, d'après les auteurs, cristallise avec $5H^2O$ et non avec $6H^2O$ comme l'a indiqué M. Seelig.

ED. W.

Sur les produits de l'action de l'oxyde mercurique et de la baryte sur le glucose; Alex. HERZFELD (*Lieb. Ann.*, t. **245**, p. 27 à 35). — MM. Bœrnstein et

Herzfeld ont obtenu de l'acide trioxybutyrique en faisant agir l'oxyde mercurique sur le lévulose en présence de baryte (*Bull.*, t. **46**, p. 535). Traité de même, le glucose fournit principalement de l'acide gluconique sans qu'il y ait production simultanée d'acides d'une atomicité supérieure, comme l'acide trioxybutyrique ou l'acide glycérique. ED. W.

Sur le lévulose; Alex. HERZFELD (*Lieb. Ann.*, t. **244**, p. 274 à 295). — Les données relatives au pouvoir réducteur du lévulose sont très divergentes, par suite évidemment du manque de pureté de la substance sur laquelle ont opéré les divers auteurs dont les résultats sont consignés dans ce mémoire original. MM. Jungfleisch et Lefranc (*C. Rend.*, t. **92**, p. 547), qui ont les premiers obtenu ce corps à l'état pur et cristallisé, ne se sont pas occupés de son pouvoir rotatoire. L'auteur a préparé le lévulose à l'aide de l'inuline en suivant à peu près le procédé de ces savants, mais en faisant intervenir l'éther qui diminue la solubilité du lévulose dans l'alcool absolu; pour les détails de cette préparation, nous devons renvoyer au mémoire lui-même. Quant aux propriétés du lévulose, l'auteur confirme les indications de MM. Jungfleisch et Lefranc, sauf en ce qui concerne son hygroscopicité qui, d'après l'auteur, persiste même après expulsion de *tout* l'alcool, ce qu'il a réalisé par des lavages à l'éther absolu (1). Le pouvoir rotatoire du lévulose est, d'après les déterminations de l'auteur, de — 77°,81 à la température de 20° pour des concentrations allant de p = 10 à p = 80. L'abaissement du pouvoir rotatoire avec la température est de 5°,6 entre 10 et 20° de température, de 4°,7 entre 20 et 30°, de 5°,1 entre 30 et 40°, de 10 en 10; puis jusqu'à 70°, de 5°,3. A une température plus élevée la solution se colore fortement.

L'oxydation du lévulose par l'oxyde d'argent et le brome fournit un peu d'acide trioxybutyrique, c'est-à-dire le même produit que par l'action de l'oxyde mercurique et de la baryte.

L'action de l'amalgame de sodium sur une solution de lévulose fournit de la mannite, ce que M. Scheibler attribue non à une hydrogénation directe, mais à l'hydrogénation de produits de décomposition provoqués par la soude. L'auteur voit une confirmation de cette hypothèse, dans ce fait que l'hydrogénation par le zinc et l'acide acétique ne fournit pas de mannite. ED. W.

(1) Mais alors les cristaux peuvent retenir de l'éther qui peut aussi provoquer leur hygroscopicité comme l'admet l'auteur lui-même, d'après une communication de M. Hœnig, qui a pu obtenir le lévulose en cristaux mesurables.

Sur le lévulose; H. WINTER (*Lieb. Ann.*, t. **244**, p. 295 à 329). — Nous nous bornerons à reproduire ici les conclusions de l'auteur: 1° Le pouvoir rotatoire du lévulose pour une solution aqueuse à 20 0/0 est de — 71°,4 à la température de 20° ; 2° Le mode de préparation et la nature de la matière première sont sans influence sur ce pouvoir rotatoire; 3° Le lévulose peut être desséché à 50° dans le vide, sans décomposition. Il renferme bien alors $C^6H^{12}O^6$; 4° L'alcool diminue beaucoup le pouvoir rotatoire du lévulose tandis qu'il élève un peu celui du dextrose ; 5° Le pouvoir rotatoire du lévulose sec dissous à 7,78 0/0 dans l'alcool absolu (c'est la solubilité à 17-18°) est de — 47° ; 6° Un mélange de parties égales de dextrose et de lévulose ne se comporte pas optiquement comme le sucre interverti; 7° Le lévulose forme des combinaisons avec la chaux, l'oxyde de plomb, le chlorure de plomb, le nitrate de plomb, le nitrate de fer et le nitrate de bismuth.

L'auteur ajoute encore, mais avec quelque réserve :

8° Le lévulose forme avec le dextrose une combinaison cristallisée renfermant 2 parties de lévulose pour 1 partie de dextrose hydraté ; 9° Le sucre interverti est formé de 4 parties de lévulose et de 3 parties de dextrose; 10° Le lévulose forme un alcoolate $C^6H^{11}(C^2H^5)O^6$; 11° Le lévulose cristallisé hygroscopique constitue sans doute un alcoolate facile à dédoubler. L'auteur n'a pas pu obtenir de dérivé acétylé du lévulose. ED. W.

Sur un dérivé diazoïque du méthyluracile; Rob. BEHREND (*Lieb. Ann.*, t. **245**, p. 213 à 230). — Lorsqu'on fait agir 2 molécules d'azotite de sodium sur 1 molécule d'amidométhyluracile (*Bull.*, t. **46**, p. 363) en solution chlorhydrique, on obtient un précipité cristallin incolore (prismes hexagonaux pointés) qui constituent le *diazo-isonitrosométhyluracile* $C^5H^5Az^5O^4$ formé d'après l'équation :

```
AzH-C-CH³                        AzH-C-CH=Az(OH)
|   ||                           |   ||
CO  C-CAzH² + 2AzO²H  =          CO  C-Az=Az(OH)  + 2H²O.
|   |                            |   |
AzH-CO                           AzH-CO
Amidométhyluracile.              Diazo-isonitrosométhyluracile.
```

Il n'est pas nécessaire d'isoler l'amidométhyluracile; on peut partir du bromométhyluracile. Pour cela on chauffe à 150° 20 grammes de celui-ci avec 35 centimètres cubes d'ammoniaque à 25 0/0; on évapore le contenu du tube au bain-marie et on épuise le résidu par

l'acide chlorhydrique étendu ; on étend la solution à 1 demi-litre et on la traite par le nitrite de sodium en refroidissant. Le composé diazoïque se précipite. Ce composé cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles très réfringentes. Le composé cristallisé à froid renferme 0,5 à — 1 H^2O qu'il perd à 100°. Le produit déshydraté à 100°, $C^5H^5Az^5O^4$, perd en outre 1 molécule H^2O à 130°, mais la reprend rapidement à l'air. Il détone violemment par la chaleur. Il est peu soluble dans l'alcool, qui ne le décompose qu'à l'ébullition. Il est soluble dans la soude et dans l'ammoniaque, d'où l'acide chlorhydrique froid le précipite sans altération. La grande stabilité de ce composé diazoïque le distingue des autres composés diazoïques libres. Une ébullition prolongée avec l'eau le décompose néanmoins avec dégagement de gaz et formation de produits ulmiques bruns à caractère acide. L'acide chlorhydrique produit à chaud beaucoup plus rapidement une décomposition analogue, mais avec production de composés chlorés, solubles dans CO^3Na^2, dans l'alcool, l'éther et le chloroforme ; les 2/5 de l'azote sont mis en liberté.

Les parties les moins solubles dans l'eau des composés ulmiques ont pour composition $C^{10}H^6Az^6O^5 + 1,5H^2O$. Ils constituent le tiers des produits de décomposition.

L'action de la solution de chlorure cuivreux sur le composé diazoïque fournit un précipité cristallin, de composition assez variable, paraissant indiquer un mélange des composés $C^6H^5Az^3O^4$ et $C^6H^4ClAz^3O^3$.

Dérivé diazoïque nitré $C^5H^4Az^5O^4(AzO^2)$. — On l'obtient en dissolvant le composé diazoïque (1gr,5) dans l'acide azotique fumant (4cc), puis versant la solution dans 8 à 10 volumes d'eau froide. Il se sépare peu à peu en aiguilles. L'eau le décompose bien avant l'ébullition, avec dégagement de gaz, et par le refroidissement il se dépose des aiguilles microscopiques en amas sphéroïdaux, solubles dans la soude avec une couleur jaune et ayant pour composition $C^3H^2Az^3O^2 + H^2O$ (cette eau se dégage à 125°).

Réduction du diazo-isonitrosométhyluracile. — Digéré à froid avec une solution chlorhydrique de 3 fois son poids de chlorure stanneux, le composé diazoïque se transforme après 24 heures en un précipité amorphe blanc, peu soluble dans l'eau bouillante, d'où il cristallise en aiguilles feutrées. Pour purifier ce composé, on le dissout dans l'acide azotique fumant et froid, qui est sans action, puis on le précipite par l'eau. Il a pour composition $C^5H^4Az^4O^2$ (+ 0,5 H^2O éliminable à 110-120°). En raison de son isomérie avec

la xanthine, l'auteur le nomme *isoxanthine* et représente sa formation par l'équation :

$$C^5H^5Az^5O^4 + 2H^2 = C^5H^4Az^4O^2 + AzH^3O + H^2O.$$

La production d'hydroxylamine a été nettement constatée. L'isoxanthine présente des caractères communs avec la pseudoxanthine de Schultzen et Filehne (*Bull.*, t. **11**, p. 497) ; mais celle-ci n'a été obtenue qu'amorphe. L'action du brome sur l'isoxanthine fournit un dérivé bromé $C^5H^3BrAz^4O^2 + H^2O$ devenant anhydre à 150° et cristallisant dans l'eau bouillante en petites tables hexagonales jaunâtres. L'auteur représente l'isoxanthine par la formule

```
AzH-C-CH=Az
|   ||  /
CO  C-AzH   .
|   |
AzH-CO
```

ED. W.

Sur les dérivés halogénés de substitution de l'éther acéto-acétique et leur action sur l'éthylate de sodium; W. MEWES (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **245**, p. 58 à 84). — Dérivés chlorés. — *Ether monochloracéto-acétique.* — Ce dérivé, déjà décrit par Allihn (t. **30**, p. 507), s'obtient directement par l'action du chlore à la lumière diffuse, jusqu'à ce que l'augmentation de poids corresponde à la formule $C^6H^9ClO^3$. Il distille à 194°. L'*éther dichloré*, déjà obtenu par M. Conrad, bout à 205-207° ; densité = 1,293 à 16°. L'*éther trichloré* $C^6H^7Cl^3O^3$ se produit par l'action du chlore au soleil, jusqu'à saturation, sur l'éther acéto-acétique. Il distille à 223-225°. Il est accompagné d'un produit distillant vers 250° et qui est l'*éther tétrachloré.*

Dérivés bromés. — Ils ont été décrits par Duisberg et par Wedel (*Bull.*, t. **38**, p. 391, et t. **41**, p. 181).

Dérivés chlorobromés. — En traitant l'acétochloracétate d'éthyle par Br^2, par Br^4 ou par Br^6 à froid, on obtient l'*éther chlorobromé*, l'*éther chlorodibromé* et l'*éther chlorotribromé*, qui se décomposent par la distillation, ainsi que le *dérivé dichlorodibromé* et le *dérivé trichlorobromé* obtenus par l'action de Br^2 sur l'éther dichloré et sur l'éther trichloré.

Par l'action du chlore sur les éthers acéto-acétiques bromés, l'auteur a obtenu l'*éther bromochloré*, l'*éther bromodichloré* et l'*éther dibromochloré*, tous décomposables aussi par la distillation.

Action de l'éthylate de sodium sur les dérivés halogénés ci-dessus. — L'éther acétochloracétique donne naissance à de l'éther

acétique et à de l'éthylglycolate d'éthyle. L'éther dichloré fournit de l'acétate et du dichloracétate d'éthyle. L'éther trichloré donne naissance à du monochloracétate et à du dichloracétate d'éthyle; le chlore y est donc réparti dans les deux groupes acétyliques.

Quant à l'éther tétrachloré, il fournit les mêmes produits; il est donc probable qu'il constitue un mélange d'éther trichloré avec un peu d'éther perchloré.

M. Wedel a obtenu, par l'action de l'éthylate de sodium sur l'éther acétobromacétique, une certaine quantité d'éther succino-succinique. L'auteur a répété ces expériences en cherchant à modérer la réaction, qui est très vive, et à obtenir un rendement avantageux en éther succino-succinique. Il est arrivé à obtenir 57 0/0 du rendement théorique en dissolvant l'éther bromé dans son volume d'alcool absolu et le faisant tomber sur l'éthylate de sodium sec.

L'éther acétoacétique dibromé fournit par la même réaction du *bromacétate d'éthyle* et l'*éther quinone-hydrodicarbonique*, comme l'a déjà montré M. Wedel (t. **41**, p. 181). Ce même produit se forme, en même temps que du bromure d'éthyle et du bromacétate d'éthyle, par l'action de l'éthylate de sodium sur l'éther chlorobromé. Il est accompagné de chlorobromacétate d'éthyle dans le traitement de l'éther chlorodibromé. L'éther chlorotribromé fournit du chlorodibromacétate d'éthyle. Avec l'éther dichlorobromé, on obtient l'éther dichloracétique; avec l'éther dichlorodibromé, le dichlorobromacétate d'éthyle. Enfin, l'éther trichlorobromé donne naissance aux éthers chloracétique et dichloracétique. Dans toutes ces réactions des dérivés chlorobromés, il y a toujours production de bromure de sodium à l'exclusion du chlorure.

ED. W.

Combinaisons formées par l'aniline avec les acides chlorique et perchlorique; CH. GIRARD et **L. L'HOTE** (*C. R.* 1889, t. **108**, p. 183). — Le chlorate d'aniline, signalé par M. Ditte, peut s'obtenir directement par l'acide chlorique et l'aniline. Ce sont des aiguilles qu'on peut sécher sur le biscuit de porcelaine. On l'obtient également par le chlorate de sodium et le chlorhydrate d'aniline. C'est un sel très soluble, décomposable à 20°; il s'enflamme quand on le mouille avec de l'acide azotique fumant ou de l'acide sulfurique.

Le perchlorate d'aniline, qui peut s'obtenir par des procédés analogues, est un sel très stable à la température ordinaire. L'acide

oxalique fumant l'enflamme, mais l'acide azotique ou l'acide sulfurique ordinaire ne l'altèrent pas. P. A.

Synthèses à l'aide de l'éther acéto-acétique; L. KNORR (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **245**, p. 357 à 382). — SYNTHÈSES DE DÉRIVÉS QUINOLÉIQUES PAR L'ACTION DES AMINES AROMATIQUES SUR LES COMBINAISONS ACÉTYL-ACÉTIQUES. — L'auteur a montré, dans un mémoire antérieur (t. **47**, p. 633), que l'acéto-acétanilide, formée par l'action de l'aniline sur l'acéto-acétate d'éthyle, conduit par condensation à l'*α-oxy-γ-méthylquinoléine* $C^6H^4<{C(CH^3) \atop Az=C(OH)}>CH$. Le méthylacéto-acétate d'éthyle et l'acide benzoylacétique conduisent à des synthèses analogues.

MÉTHYLACÉTO-ACÉTANILIDE $CH^3.CO.CH(CH^3).CO.AzHC^6H^5$. — On chauffe à 160°, en tube scellé, le méthylacétacétate d'éthyle avec l'aniline. L'anilide produite cristallise par un fort refroidissement en aiguilles concentriques, peu solubles dans l'eau bouillante, d'où elle se dépose en prismes fusibles à 138-140°. Elle est presque insoluble dans les alcalis étendus, un peu soluble dans les acides, soluble dans l'éther, la benzine, l'alcool, le chloroforme. Dissoute dans l'acide sulfurique concentré, cette anilide se transforme à froid en *β-γ-diméthylcarbostyrile* $C^6H^4<{C(CH^3) \atop Az=C(OH)}>C.CH^3$, précipitable par l'addition d'eau. Son chlorhydrate cristallise dans HCl concentré en aiguilles soyeuses; lui-même cristallise dans l'acide acétique et fond à 262°. C'est un composé à caractères basique et acide peu prononcés, et les combinaisons qu'il forme sont très instables. Si l'on chauffe à 200° sa solution dans l'acide sulfurique concentré, il fournit un *acide monosulfonique*, peu soluble dans l'acide sulfurique étendu, mais soluble dans l'eau, et dont le sel de baryum a pour composition $(C^{11}H^{10}AzO.SO^3)^2Ba$. Le diméthylcarbostyrile se distingue du γ-méthylcarbostyrile en ce qu'il ne décolore pas l'eau de brome à froid.

α-Chloro-β-γ-diméthylquinoléine $C^6H^4<{C(CH^3) \atop Az=CCl}>CCH^3$. — Il se forme par l'action de PCl^5 à 180° et distille avec la vapeur d'eau. Il cristallise dans l'alcool, et les cristaux incolores fondent à 131°. Son chloroplatinate $(C^{11}H^{11}AzCl)^2PtCl^6+4H^2O$ cristallise en petits cristaux orangés. Le composé chloré régénère le diméthylcarbostyrile par l'action de l'eau à 200°.

β-γ-Diméthylquinoléine $C^6H^4<{C(CH^3) \atop Az=CH}>C.CH^3$. — Obtenue par

la distillation du diméthylcarbostyrile avec la poudre de zinc. Elle distille à 290° et se concrète en une masse cristalline qui fond à 65°. Son *chloroplatinate* $(C^{11}H^{11}Az.HCl)^2PtCl^4+2H^2O$ cristallise en aiguilles aplaties; le *chromate* $(C^{11}H^{11}Az)^2H^2Cr^2O^7$, en belles aiguilles rouges. Le *picrate* est en aiguilles jaunes fusibles à 205°. Le *chloraurate* $C^{11}H^{11}Az.HClAuCl^3$ cristallise en lamelles dentelées anhydres, fusibles à 177°. L'*iodométhylate*, formé par fixation de CH^3I, cristallise dans l'alcool en aiguilles mamelonnées; il fond à 190°.

L'auteur résume dans un tableau les caractères distinctifs des diverses diméthylquinoléines.

Para-γ-diméthylcarbostyrile $\underset{p}{CH^3}C^6H^3<\begin{matrix}C(CH^3)\\Az=C(OH)\end{matrix}>CH$. — Ce composé, déjà signalé par l'auteur (*Bull.*, t. **44**, p. 559), se produit par l'action de SO^4H^2 sur l'acéto-paratoluide. Il ne se dissout bien que dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne en prismes aplatis nacrés, fusibles à 250°. Le *chlorhydrate* et le *nitrate* cristallisent en aiguilles déliées, décomposables par l'eau. Le *sulfate* cristallise en prismes courts. Ses réactions sont celles de l'oxylépi line. Distillé avec de la poudre de zinc, il fournit la *para-γ-diméthylquinoléine* $C^{11}H^{11}Az$, qui est une huile incolore distillant à 280° et brunissant à l'air. Insoluble dans l'eau, elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther; l'auteur en décrit les sels suivants :

Chloroplatinate $(C^{11}H^{11}Az.HCl)^2PtCl^4+2H^2O$; aiguilles infléchies décomposables à 231°. *Picrate*, se précipite en fines aiguilles. *Chloraurate* $C^{11}H^{11}Az.HCl.AuCl^3$; aiguilles jaunes, décomposables à 192°. *Chromate* $(C^{11}H^{11}Az)^2H^2Cr^2O^7$; se précipite sous forme d'une huile qui se concrète en aiguilles jaunes.

Ortho-γ-diméthylcarbostyrile $\underset{o}{CH^3}\text{-}C^6H^3<\begin{matrix}C(CH^3)\\Az=C(OH)\end{matrix}>CH$. — Il a déjà été signalé et s'obtient par l'acéto-acétorthotoluide. Il cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles. Il est plus soluble dans la soude étendue que dans l'eau, mais en est précipité par CO^2; la solution abandonne par le refroidissement des lamelles de la combinaison sodique. Les sels qu'il forme avec les acides sont cristallisables, mais dissociés par l'eau. Le *chloroplatinate* se décompose à 220°.

O.-γ-Diméthylquinoléine $C^{11}H^{11}Az$. — Huile produite en distillant le diméthylcarbostyrile ci-dessus avec la poudre de zinc. Elle distille à 273-274°, se colore à la lumière ; sa saveur est brûlante et son odeur est pénétrante.

Chloroplatinate $(C^{11}H^{11}Az.HCl)^2PtCl^4+H^2O$; cristaux en ro-

settes décomposables à 220°. *Chloraurate;* lamelles rhombiques jaunes ou aiguilles fusibles à 181°. *Picrate;* se précipite des solutions alcooliques en aiguilles déliées.

MÉTA-γ-DIMÉTHYLCARBOSTYRILE $C^{11}H^{11}AzO$. — On l'obtient comme ses isomères et il offre les mêmes caractères généraux ; il fond à 220°. Le chlorhydrate et le chloroplatinate sont cristallisés en aiguilles ; le dernier se décompose à 234°. Distillé avec la poudre de zinc, ce composé fournit la *m.-γ-diméthylquinoléine* $C^{11}H^{11}Az$, qui distille vers 283°. Son chloroplatinate, renfermant $2H^2O$ et se décomposant à 227°, cristallise en prismes courts, d'un rouge brun.

ACTION DE L'ANILINE SUR LE BENZOYLACÉTATE DE MÉTHYLE. — La combinaison s'effectue à la température ordinaire, avec élimination d'eau. Après quelques semaines, on obtient des prismes fusibles à 92-93° et qui ont pour composition $C^{16}H^{15}AzO^2$ (*β-phénylamidophénylacrylate de méthyle*). Mais si l'on opère à 150° on obtient l'*anilide* correspondante

$$C^{21}H^{18}Az^2O, \quad \text{soit} \quad C^6H^5.CH \begin{cases} \!\!/\!\!/ CH\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5 \\ \diagdown AzH.C^6H^5 \end{cases}.$$

Cette anilide cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 133° ; elle est presque insoluble dans l'eau. Les acides étendus bouillants la dédoublent en aniline et *benzoylacétanilide*. La distillation la décompose avec production d'aniline, de diphénylurée et d'un corps à point de fusion élevé, qui paraît être la phényloxyquinoléine décrite plus loin.

La *benzoylacétanilide* $C^6H^5.CO.CH^2.COAzHC^6H^5$ est soluble dans l'alcool, dans le chloroforme, dans la benzine bouillante, insoluble dans la ligroïne. Elle cristallise en lamelles fusibles à 107-109°. Sa solution alcoolique colore le chlorure ferrique en bleu violet. Elle est soluble dans les alcalis, d'où elle est reprécipitée par l'acide carbonique. L'acide azoteux la convertit en un dérivé *isonitrosé* $C^{15}H^{12}Az^2O^3$ qui cristallise dans la ligroïne en aiguilles fusibles vers 190°.

La solution dans l'alcool méthylique de la benzoylacétanilide étant saturée de gaz chlorhydrique fournit des prismes brillants, très solubles dans l'alcool méthylique, mais non dans cet alcool saturé de HCl. Ces cristaux constituent le *chlorhydrate de benzoylacétanilide* $C^{15}H^{13}AzO^2.HCl$; ils fondent à 99° en perdant de l'acide chlorhydrique, ce qui a lieu aussi par leur exposition sur de là potasse solide (1).

(1) La plupart des anilides paraissent donner de semblables chlorhydrates.

La benzoylacétanilide se dissout dans SO^4H^2 concentré, mais sans éprouver de modification à froid ; mais à 100°, elle perd les éléments de l'eau et se convertit en *phényloxyquinoléine* $C^{15}H^{11}AzO$, que l'eau précipite en flocons cristallins. Elle fond à 254°, est insoluble dans l'eau froide et dans l'éther, soluble dans l'alcool chaud et dans les alcalis, d'où l'acide carbonique la remet en liberté. Elle donne des sels cristallisables peu solubles. Le *chlorhydrate* se sépare en belles aiguilles lorsqu'on ajoute HCl à la solution alcoolique de la base.

Cette phényloxyquinoléine paraît identique avec l'α-phényl-γ-oxyquinoléine décrite par M. Just (*Bull.*, t. 46, 470). Distillée avec de la poudre de zinc elle donne l'*α-phénylquinoléine* $C^{15}H^{11}Az$, fusible à 86°, décrite par divers auteurs. Parmi les sels de cette base, l'auteur décrit deux chloraurates : un sel acide $C^{15}H^{11}Az.HCl^2AuCl^3$ cristallisé en aiguilles fusibles à 204° et le sel neutre fusible à 160° : $C^{15}H^{11}Az.HCl.AuCl^3$. ED. W.

Sur les produits de condensation du glyoxal avec l'éther malonique et l'éther acétylacétique ; MAX POLONOWSKI (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 246, p. 1 à 32). — L'auteur a choisi comme agent de condensation le chlorure de zinc, solide ou en solution concentrée. 10 grammes de glyoxal (1 mol.) ont été dissous dans 55 grammes d'éther malonique, puis on a ajouté au mélange le double de son poids d'une solution concentrée de chlorure de zinc. Après quelques jours le mélange fut étendu d'eau et épuisé par l'éther. Le résidu de la solution éthérée, privée de chlorure de zinc par agitation avec un acide étendu, est une huile épaisse, incristallisable, qu'il faut débarrasser de l'éther malonique qu'elle retient encore, par distillation avec la vapeur d'eau. Le produit ainsi purifié renferme $C^{16}H^{26}O^{10}$ et est formé d'après l'équation

$$C^2H^2O^2 + 2CH^2(CO^2C^2H^5)^2 = C^{16}H^{26}O^{10}.$$

Il constitue évidemment le ***dioxybutane-tétracarbonate d'éthyle*** $\begin{array}{l}CH(OH).CH.(CO^2C^2H^5)^2\\ |\\ CH(OH).CH.(CO^2C^2H^5)^2\end{array}$. La saponification le décompose profondément.

GLYOXAL ET ACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE. — Le produit est le même que l'on emploie 1 ou 2 molécules d'éther acétylacétique. On dis-

Ainsi l'*acétanilide*, dissoute dans l'éther, le chloroforme ou l'acétate d'éthyle, donne un précipité cristallin $C^8H^9AzO.HCl$ lorsqu'on sature la solution de gaz chlorhydrique.

sout 10 grammes de glyoxal dans 44 grammes d'éther acétylacétique et on y verse lentement une solution concentrée de chlorure de zinc, en refroidissant. On agite alors pour mélanger les deux couches qui se sont formées. Après 24 heures on verse le mélange très coloré dans l'eau ; on y ajoute de l'acide chlorhydrique étendu et l'on reprend par l'éther l'huile épaisse qui se dépose. Ce produit, débarrassé de l'excès d'éther acétylacétique par la vapeur d'eau, est séparé par les alcalis en deux portions, l'une soluble (A), l'autre insoluble (B). La première conduit à un acide $C^8H^8O^5$ qui doit être envisagé comme l'acide *méthylfurfurane-* ou *sylvane-carbonacétique* $\begin{matrix} CH^3.C{-}O{-}C{-}CH^2.CO^2H \\ \| \quad\quad \| \\ CO^2HC - CH \end{matrix}$, dont la formation s'explique par l'équation

$$2C^6H^{10}O^3 + C^2H^2O^2 + H^2O = 2C^2H^5OH + C^2H^4O^2 + C^8H^8O^5.$$

Cet acide fond à 207° ; peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante, il est très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et dans la benzine. Il est très acide. Il se dissout sans décomposition dans l'acide sulfurique concentré froid ; à chaud il se résinifie.

Sa solution aqueuse ne précipite pas les solutions métalliques, mais celle de ses sels alcalins donne des précipités cristallins avec les sels de Pb, Ag, Hg, Sn, un précipité jaune avec Fe^2Cl^6. Tous ces sels répondent à la formule $C^8H^6M^2O^5$. Le *sel d'ammonium* $C^8H^6O^5(AzH^4)^2 + 1{,}5H^2O$ se dépose en aiguilles microscopiques lorsqu'on neutralise la solution alcoolique de l'acide par le gaz ammoniac. Le *sel de baryum* $C^8H^6O^5Ba + 2H^2O$ cristallise en aiguilles qui perdent H^2O à 120° et qui retiennent encore $0{,}5H^2O$ à 190°. Le *sel d'argent* est un précipité cristallin $C^8H^6O^5Ag^2 + H^2O$ qui noircit à l'air. *L'éther diméthylique* $C^8H^6O^5(CH^3)^2$ et l'*éther monométhylique* $C^8H^7O^5(CH^3)$ se produisent par l'action de HCl sur la solution de l'acide dans l'alcool méthylique. Le premier est une huile jaune, à odeur aromatique. Le second, qui est soluble dans les carbonates alcalins, cristallise dans l'alcool aqueux en aiguilles blanches et brillantes, fusibles à 98°. *L'éther mono éthylique* fond à 76°. La solution de ces éthers primaires dans les carbonates alcalins donne des précipités avec les solutions métalliques. Le sel de baryum est en aiguilles radiées déliquescentes. Le sel d'argent $C^6H^6O(CO^2CH^3)(CO^2Ag)$ est un précipité blanc.

Acide sylvanacétique $\begin{matrix} CH^3.C{-}O{-}C{-}CH^2CO^2H \\ \| \quad\quad \| \\ HC - CH \end{matrix}$. — Il se produit lorsqu'on chauffe l'acide dicarboné en fusion jusqu'à ce que l'effer-

vescence due au dégagement de CO^2 s'arrête. Il est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, d'où il cristallise en prismes confus. Il est très soluble dans l'alcool, moins dans l'éther; il est un peu volatil avec la vapeur d'eau. Il fond à 137-138° et se sublime au delà de 100° en aiguilles blanches. Le *sel d'argent* $C^7H^7O^3Ag + 0,5H^2O$ est un précipité blanc, cristallisant dans l'eau bouillante en cristaux microscopiques. Le *sel de baryum* $(C^7H^7O^3)^2Ba + 4,5H^2O$ cristallise de sa solution concentrée en tables ou en mamelons.

Portion (B) *insoluble dans les alcalis.* — Cette portion huileuse abandonne par le repos des tables brillantes, peu solubles dans tous les dissolvants, fusibles à 139°, ni acides, ni basiques et ayant pour composition $C^{14}H^{18}O^6$ (union de $C^2H^2O^2$ avec $2C^6H^{10}O^3$ et élimination de $2H^2O$). La partie huileuse incristallisable est l'éther *sylvano-carbonacétylacétique* $C^{14}H^{18}O^6$

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH^3.C\text{-}O\text{-}C\text{-}CH<^{COCH^3}_{CO^2C^2H^5} \\ \qquad\qquad\quad \| \qquad \| \\ CO^2C^2H^5.C\text{——}CH \end{array}$$

Soluble dans l'alcool, l'éther, etc., ce produit est insoluble dans l'eau et dans les alcalis. La potasse alcoolique le convertit en acide sylvane-carbonacétique, à côté de beaucoup de produits poisseux.

L'auteur compare les acides sylvane-carbonacétique et sylvanacétique aux acides carbopyrotritarique et méthronique $C^8H^8O^5$ d'une part, et à l'acide pyrotritarique $C^7H^8O^3$ d'autre part. Quant à la constitution de ces nouveaux acides $C^6H^5O(CO^2H)$ et $C^6H^7OCO^2H$, il fait ressortir le caractère spécial de l'oxygène du groupe C^6H^5O. La stabilité de l'acide dicarboné à l'égard des alcalis montre que cet oxygène n'appartient pas à un groupemont lactonique; le caractère aldéhydique ou acétonique de cet oxygène est infirmé par l'absence de réactions avec la phénylhydrazine et l'hydroxylamine; enfin ce n'est pas de l'oxygène hydroxylique comme le montre l'action de l'anhydride acétique et de PCl^5. Il ne reste donc qu'à admettre que cet oxygène unit 2 atomes de carbone et qu'il entraîne la formation d'une chaîne fermée furfuranique.

L'auteur termine par des considérations sur le mécanisme de la réaction entre le glyoxal et l'éther acétylacétique et sur les formules de structure des acides décrits dans le mémoire. ED. W.

Action de l'oxychlorure de phosphore sur l'acide cholalique; R. CAMPANI (*Gazz. chim. ital.*, t. **18**, p. 88). — En faisant agir l'oxychlorure de phosphore sur l'acide chola-

lique il se produit une réaction énergique. Le corps formé présente la composition et les propriétés de la *dislisine* obtenue par Strecker et d'autres auteurs par l'action prolongée des acides minéraux bouillants sur l'acide cholalique.

La dislisine paraît donc être un anhydride de l'acide cholalique.

G. DE B.

Recherches sur la lactucérine; O. HESSE (*Lieb. Ann.*, t. **244**, p. 268 à 273). — Cet article est en partie une critique du travail de M. Kassner (*Bull.*, t. **49**, p. 735).

La formule du *lactucérol*-$\alpha C^{18}H^{30}O$ (*Bull.*, t. **48**, p. 648) doit être doublée et, par suite, celle de la lactucérine, qui devient une diacétine $C^{36}H^{58}O^2(C^2H^3O)^2$. Au reste cette lactucérine est constituée principalement de la monacétine $C^{36}H^{59}O^2.C^2H^3O$.

Le point de fusion du lactucérol n'est pas constant et varie de 160 à 180° ; de même celui de la lactucérine varie de 196 à 210°. La *diacétine*, préparée synthétiquement, fond à 198-200°. La *monacétine*, obtenue en chauffant pendant peu de temps le lactucérol avec de l'anhydride acétique, fond à 202-207° et est transformée en diacétine par l'anhydride acétique bouillant.

L'*éther dibenzoïque* $C^{38}H^{56}O^2(C^7H^5O)^2$, obtenu en chauffant l'$\alpha$-lactucérol en un excès d'acide benzoïque à 130°, cristallise dans l'alcool bouillant en agrégations mamelonnées incolores, fusibles à 156° et que la potasse alcoolique saponifie très facilement.

Quant au lactucérol-β, sa formule doit également être doublée, et il existe dans la lactucérine brute principalement à l'état d'éther monacétique. ED. W.

Recherches sur la diosma crenata; P. SPICA (*Gazz. chim. ital.*, t. **18**, p. 1). — Dans une communication précédente, l'auteur a décrit l'huile essentielle dérivée de la diosma crenata. Si on épuise par l'alcool les feuilles débarrassées de leur huile essentielle, on parvient à isoler un nouveau principe à fonction de glycoside, auquel l'auteur donne le nom de *diosmine*.

Extraction de la diosmine. — Après élimination de l'huile essentielle, de cires et de corps résineux, au moyen de l'éther et d'éther de pétrole, on fait subir aux feuilles un traitement à l'alcool froid à 85°. On enlève ainsi des matières étrangères qui viendraient souiller l'extrait suivant; on traite alors le résidu de l'extraction par de l'alcool à 80-85 bouillant, on évapore, on lave le résidu à l'eau et au carbonate d'ammonium, et on reprend à plusieurs reprises par de l'alcool à 85°, pour avoir un produit aussi exempt de

cendres que possible. On obtient ainsi la *diosmine* à peu près pure, fusible à 243-244° et cristallisée en aiguilles blanches microscopiques. Les acides minéraux scindent la diosmine en un corps présentant toutes les propriétés du glucose et en une substance fusible à 120-130°, qui cristallise en fines aiguilles microscopiques. La diosmine présente les plus grandes analogies avec l'hespéridine, qui, toutefois, scindée par les acides, fournit un corps fusible à 224-226°. G. DE B.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

Notice sur la fabrication des chromates alcalins, et en particulier des chromates de soude; P. KIENLEN. — La fabrication des chromates de soude est de date récente, et leur emploi dans les arts industriels ne date guère que de quelques années. L'importance technique du bichromate de soude a été due à l'extension toujours croissante des applications du bichromate de potasse aux usages de la teinture et de l'impression. En effet, les combinaisons de l'acide chromique avec la soude présentant des propriétés et des réactions analogues à celles des composés potassiques similaires; la substitution de cette première base, que la grande industrie chimique présente plus communément et plus économiquement à la seconde, a paru d'autant plus logique qu'à poids égaux les composés sodiques renferment une proportion d'acide chromique plus considérable que les composés potassiques. Or, l'agent actif de ces composés est précisément cet acide que le jeu des réactions mises en œuvre dans leur emploi transforme en oxyde de chrome, lequel se porte sur la fibre et la mordance.

Les premiers essais tentés pour l'emploi industriel du bichromate de soude ne l'ont guère été que vers l'année 1883, avec un produit de fabrication allemande. Dès lors la préparation du bichromate de soude a été transportée des laboratoires de chimie pure dans la pratique industrielle, en bénéficiant des progrès réalisés depuis une vingtaine d'années dans la fabrication du produit potassique similaire.

La matière première et les réactions qui donnent naissance à ces deux composés sont, du reste, absolument identiques, et les difficultés d'ordre purement pratique, qui semblaient jusque dans ces derniers temps s'opposer à la production industrielle et à l'em-

ploi du bichromate de soude, paraissent résider uniquement dans les propriétés déliquescentes et vénéneuses de ce composé.

Laissant de côté celles des considérations théoriques qui ne présenteraient qu'un intérêt relatif pour la pratique industrielle, nous allons résumer brièvement, dans cette étude, les méthodes générales de fabrication des chromates alcalins, indiquer parmi les brevets récents pris en assez grand nombre sur cette question ceux qui nous paraissent susceptibles d'une application pratique, et étudier d'une manière plus spéciale les procédés ayant pour but la production des chromates de soude.

Nous diviserons notre travail en quatre paragraphes principaux :

1° Matière première ;

2° Réactions fondamentales ;

3° Méthodes générales de désagrégation de la chromite, lessivage de la cuite et *bichromatisation ;*

4° Propositions nouvelles avec applications spéciales à la fabrication du bichromate de soude.

Matière première. — Toutes les préparations de chrome ont pour origine la chromite, fer chromé ou sidérochrome, composé naturel d'oxyde chromique et d'oxyde ferreux $Cr^2O^3,FeO=Cr^2O^4Fe$, avec des proportions variables de silice, d'alumine et de magnésie. Ce minéral se présente quelquefois en petits cristaux octaédriques, mais le plus souvent en masses grenues ou compactes, d'un noir de fer, à éclat semi-métallique, dans la serpentine et dans les sables provenant de la désagrégation de cette roche.

Principaux gisements : le Banat, la Hongrie, la Styrie, les Confins militaires, la Grèce, la Norvège, les îles Shethland qui approvisionnent les usines d'Écosse, les monts Oural, la Sibérie, la Turquie d'Europe et la Turquie d'Asie, plusieurs contrées d'Amérique, notamment les environs de Baltimore, l'Australie, enfin en France, à Ile-à-Vaches et dans le département du Var, près Fréjus.

La chromite renferme 20 à 60 0/0 d'oxyde de chrome Cr^2O^3.

Pour la fabrication, il convient de choisir les variétés les plus pures, celles de Turquie d'Asie, par exemple, qui ne renferment que fort peu de silice et dans lesquelles la proportion d'oxyde chromique est élevée.

Une forte teneur en silice et en alumine occasionne des pertes d'alcali dans la désagrégation, car, à une température élevée, la silice et l'alumine s'unissent aux bases alcalines pour former des silico-aluminates.

Voici, du reste, d'après Clouet, l'analyse de diverses chromites du commerce (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. 16, p. 90) :

PROVENANCES.	GANGUE %.	FeO %.	Cr^2O^3 %.
Ile-à-Vaches (octaèdres)	»	48.46	51.54
Baltimore	12.69	42.31	45.00
Wilmington	11.72	42.78	45.50
Christiania (grains)	22.23	37.77	40.00
Var	28.21	34.79	37.00
Hongrie	38.92	29.60	31.48
Iekaterinenbourg	27.24	23.27	49.49
Orenbourg	22.08	24.92	53.00
Karabissar (Turquie d'Asie)	22.08	24.92	53.00
Drondtheim (Norvège)	38.28	19.72	42.00
Styrie	22.08	24.92	53.00
Wjatka (Russie)	23.82	18.18	58.00
Alt Orsowa (Banat)	32.95	18.33	48.72
Indes	16.80	35.70	47.50
Californie	33.96	23.84	42.20
Iles Shethland	30.87	24.93	44.20
	35.86	23.14	41.00
Australie	43.40	23.40	33.20

Réactions fondamentales. — Le mécanisme chimique du traitement de la chromite en vue de la fabrication des chromates consiste à oxyder l'oxyde de chrome Cr^2O^3, de manière à le transformer en acide chromique CrO^3, en présence d'une base capable de le saturer au fur et à mesure de sa formation.

La méthode primitive de préparation du chromate de potasse consistait, comme on sait, à calciner au rouge vif un mélange de fer chromé avec la moitié de son poids d'azotate de potasse. Celui-ci fournissait par sa décomposition l'oxygène nécessaire pour l'oxydation, et en même temps la base pour la saturation de l'oxyde chromique formé.

Ce procédé était fort dispendieux, les produits nitreux dégagés par la réaction étant perdus et la transformation de l'oxyde de chrome en acide chromique étant fort incomplète :

$$2FeCr^2O^4 + 2KAzO^3 = CrO^4K^2 + Cr^3O^4 + Az^2O^3 + Fe^2O^3.$$

Dans la pratique industrielle, un des premiers perfectionnements réalisés a consisté dans la substitution graduelle d'une certaine quantité de carbonate alcalin à l'azotate correspondant, ensuite dans l'emploi d'un four permettant de régulariser l'accès de l'air, de manière à faire intervenir son oxygène pour l'oxydation du minerai, puis enfin dans l'addition de la chaux qui permet de réa-

liser une notable économie en alcali, en diminuant les pertes par volatilisation.

Cette dernière addition facilite, en outre, singulièrement l'oxydation, car la consistance pâteuse que la chaux donne à la masse permet de la maintenir, par brassage, à l'état de mélange intime, tandis que par l'emploi exclusif des alcalis une haute température convertissait le mélange en un fluide au sein duquel le lourd minerai de chrome se précipitait et était ainsi soustrait au contact de l'oxygène de l'air.

D'une manière générale, la réaction qui intervient dans la désagrégation de la chromite peut être exprimée par l'équation suivante, dans laquelle M représente un radical d'oxyde métallique :

$$2FeCr^2O^4 + 4MO + 7O = 4[(CrO^3)OM] + Fe^2O^3.$$

Les oxydes peuvent être remplacés par les carbonates correspondants. Ces diverses réactions sont résumées par les équations suivantes :

$$2FeCr^2O^4 + 4CaO + 7O = 4CrO^4Ca + Fe^2O^3,$$

$$2FeCr^2O^4 + 4CaCO^3 + 7O = 4CrO^4Ca + Fe^2O^3 + 4CO^2,$$

$$2FeCr^2O^4 + 3K^2CO^3 + CaO + 7O = 3K^2CrO^4 + CaCrO^4 + 3CO^2 + Fe^2O^3.$$

Les bichromates s'obtiennent en ajoutant un équivalent d'un acide fort à une dissolution aqueuse de deux équivalents de chromate neutre.

Dans la pratique industrielle, cet acide est ordinairement l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique :

$$2K^2CrO^4 + H^2SO^4 = K^2Cr^2O^7 + K^2SO^4 + H^2O,$$

$$2K^2CrO^4 + 2HCl = K^2Cr^2O^7 + 2KCl + H^2O.$$

La même transformation peut aussi s'opérer à l'aide de l'acide carbonique, sous une pression de plusieurs atmosphères :

$$2K^2CrO^4 + 2CO^2 + H^2O = K^2Cr^2O^7 + 2KHCO^3.$$

Méthodes générales de désagrégation de la chromite.

a) *Traitement préliminaire de la matière première.* — La chromite étant d'une extrême compacité, il importe de la réduire en un état de ténuité très grand avant de la soumettre à la désagrégation. Sans cette précaution, l'oxygène de l'air, ne pouvant pénétrer au centre des grains de minerai, en laisserait une partie considérable inattaquée. Le minerai étant très dur, il faut apporter de grands soins à sa pulvérisation. Pour faciliter le broyage, on peut commencer par étonner le minerai en le calcinant préalablement dans

un four à réverbère et le plongeant ensuite dans l'eau froide pour le rendre plus friable. Il est ensuite écrasé, d'abord à l'état de poudre grossière dans des bocards en fonte, puis sous des meules verticales. Ensuite il est introduit sous des meules horizontales qui le réduisent en une farine aussi ténue que possible. Cette poudre passe dans un blutoir garni d'une toile métallique très fine (n° 100) ; le refus du blutoir tombe dans une fosse d'où on l'enlève à la pelle ou à l'aide d'une chaîne à godets pour le recharger sous les meules avec du minerai neuf. Cette installation de broyage pourrait encore être simplifiée par l'emploi d'un granulateur et d'un pulvérisateur du système L. Loizeau.

b) Désagrégation de la chromite. — Le fer chromé, réduit en poudre impalpable, est mélangé avec la chaux qui doit faciliter son oxydation aux dépens de l'oxygène de l'air, et la soude qui saturera plus tard l'acide chromique, au fur et à mesure de sa formation.

Pour 1000 parties de minerai en poudre, on emploie 1500 parties de chaux vive et 385 parties de carbonate de soude (ce dosage n'a rien d'absolu et doit varier suivant l'analyse de la chromite). Pour faire le mélange, on commence par éteindre la chaux bien cuite, sur le sol d'un hangar couvert, avec de l'eau ou, en cours de fabrication, avec des liqueurs faibles de chromate. La chaux ainsi éteinte doit se présenter sous forme de fine poussière. On l'arrose ensuite avec une solution de carbonate de soude, puis on étend le minerai en poudre aussi également que possible à la surface du mélange, et on brasse à l'aide de pelles et de râbles jusqu'à ce qu'il présente un aspect bien homogène.

La calcination s'opère dans un four à réverbère à voûte surbaissée ; la sole du four est formée de briques réfractaires posées de pointe, ou mieux par des dalles à recouvrement ; deux portes servent au chargement et au défournement de la matière. Le mélange est étendu sur la sole du four, à l'aide de ringards, aussi également que possible, et sur une épaisseur de 3 à 4 centimètres. La flamme du foyer, entretenue par un vif courant d'air et maintenue aussi oxydante que possible, doit lécher la surface du mélange, qui se trouve bientôt portée à la température du rouge blanc, ainsi que les parois intérieures du four. Sous l'influence de cette haute température et au contact de la chaux, l'oxyde de chrome est transformé en acide chromique, lequel, saturant immédiatement la soude du carbonate, donne naissance à du chromate de soude, qui entre en fusion et communique au mélange un aspect de plus en plus pâteux. Une opération bien conduite doit être terminée en trois ou quatre heures au plus. On reconnaît la fin de la calcination en ce

que la cuite prend un aspect franchement pâteux; un échantillon refroidi doit présenter une belle teinte verte. Ce résultat obtenu, on défourne la cuite à l'aide de râbles en fer, et la matière est prête pour le lessivage.

D'après le rapport du Dr Uppenkamp sur l'Exposition universelle de Vienne, la chromite finement pulvérisée est intimement mélangée, en Angleterre, avec de la chaux potassée (sodée) dans un cylindre mobile autour d'un axe diagonal. On éteint la chaux avec la solution de carbonate alcalin. Celui-ci doit être exempt de chlorures, et la chaux ne doit renfermer que des traces de silice et de magnésie. La chaux potassée (sodée) doit être bien pulvérulente et sèche au toucher.

La sole du four à réverbère mesure $2^m,75$ de longueur sur $1^m,80$ de largeur; la hauteur de la voute au-dessus de la sole est de 76 centimètres près du foyer; mais elle diminue progressivement et n'est plus que de 46 centimètres à la descente dans le carneau conduisant à la cheminée. Le four est muni de deux portes pour le chargement et le défournement de la matière. Sa charge comprend 2,5 quintaux de carbonate de potasse, 7 quintaux de chaux, 4,5 quintaux de minerai. Pour le chromate de soude, ces proportions reviennent à 228 kilogrammes de minerai, 355 kilogrammes de chaux vive, 88 kilogrammes de carbonate de soude, soit, en nombre rond, pour 100 parties de chromite, 155 parties de chaux vive et 38 parties de carbonate. La charge totale du four est de 660-665 kilogrammes de mélange.

La température doit être portée au rouge intense; on ne doit charger le four que lorsqu'il est chaud. Le tirage ne doit pas être trop fort, et le feu ne doit pas pétiller; il est indispensable que le mélange soit attaqué par une flamme oxydante. Des jets de vapeur abattent les flammes du foyer vers la sole. La charge doit être répartie uniformément sur une épaisseur de 5 centimètres au plus; on la charge toujours sur la moitié de la sole la plus rapprochée du foyer. Tous les quarts d'heure, la cuite est retournée à l'aide d'un ringard en forme de soc de charrue, de manière à renouveler les surfaces en contact avec la flamme. Au bout de deux heures, l'ouvrier pousse progressivement la cuite vers l'autre moitié de la sole, et la première, devenue vide, reçoit une nouvelle charge, de telle sorte que le four renferme toujours deux cuites. On continue à travailler la cuite tous les quarts d'heure, et si le travail a été bien conduit, l'opération est terminée au bout de quatre heures. Le produit du grillage doit être jaune verdâtre; dans sa masse, on distingue des noyaux durs à cassure jaune intense, composés de

chromate alcalin et de chromate de chaux avec de la chaux vive, du peroxyde de fer et du silicate de chaux.

Le rendement en acide chromique est de 90 0/0 de la teneur du minerai en oxyde de chrome.

Après refroidissement, la masse est concassée grossièrement et lessivée à chaud dans des récipients en tôle; on ajoute une solution saturée à chaud de sulfate alcalin pour transformer le chromate de calcium formé en chromate alcalin :

$$CaCrO^4 + Na^2SO^4 = Na^2CrO^4 + CaSO^4.$$

La solution limpide est soutirée dans des caisses dites de transformation, en bois doublé de plomb. On ajoute peu à peu la proportion d'acide sulfurique à 50° nécessaire pour convertir le chromate neutre en bichromate. Après cristallisation, les eaux-mères servent au lessivage des cuites suivantes.

Lessivage de la cuite. — Le chromate brut est grossièrement concassé et introduit dans des cuves en bois garnies d'un double fond percé d'un grand nombre de trous et recouvert d'une grosse toile destinée à servir de filtre. On remplit les cuves jusqu'aux trois quarts de leur hauteur, puis on y fait arriver de l'eau chaude qui, traversant la masse, dissout rapidement le chromate alcalin, dont la solubilité est très grande. Un robinet, placé à la partie inférieure des cuves, permet de soutirer la solution claire obtenue.

Les premières eaux, marquant 30-32° B., sont recueillies séparément; on continue le lavage en répétant ce traitement quatre à cinq fois ; les petites eaux sont employées pour l'extinction de la chaux du mélange.

Lorsqu'on veut obtenir du chromate neutre cristallisé, les lessives de premier jet et les premières eaux de lavage sont concentrées jusqu'à 36° B. dans une cuvette en plomb chauffée par un serpentin en plomb traversé par de la vapeur. Les lessives concentrées sont écoulées dans des cristallisoirs en bois, garnis de plomb, dans lesquels on dispose des fils contre lesquels le chromate neutre se dépose en cristaux par le refroidissement.

Si l'on veut obtenir du bichromate, on ajoute par petites portions aux lessives concentrées la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour opérer la « bichromatisation », c'est-à-dire pour combiner à l'état de sulfate la moitié de la base du chromate neutre. Chaque addition d'acide échauffe les liqueurs ; il faut donc avoir soin de maintenir par agitation la masse liquide à l'état de mélange intime.

Au fur et au mesure de l'addition d'acide, la liqueur prend une

teinte plus foncée ; lorsque l'addition est complète, elle passe au rouge. Il ne reste plus alors qu'à faire cristalliser les liqueurs.

Procédé Wahlberg. — M. Nicolas Wahlberg, directeur d'une fabrique de bichromate en Russie, a décrit dans le journal polytechnique de Dingler une méthode de fabrication spéciale pour l'obtention du chromate de soude.

On calcine, pendant huit heures, dans un four à réverbère et avec une flamme oxydante, un mélange de 6 parties de chromite finement pulvérisée (à 44 0/0 d'oxyde chromique), 3 parties de carbonate de soude Solvay à 92 0/0 et 3 parties de craie. Le four reçoit des charges de 1,000 kilogrammes.

Le chromate brut est lessivé à l'eau chaude, et les liqueurs qui marquent 45° B. sont concentrées jusqu'à 52° B. dans des chaudières en tôle. Lorsqu'elles ont atteint ce degré, elles sont écoulées dans des cristallisoirs en bois doublé de plomb ; par refroidissement, il se dépose des cristaux jaunes de la composition $Na^2CrO^4,10$ aq. On les essore et on les dessèche à la température de 30°, dans un séchoir bien aéré.

Le chromate neutre ainsi obtenu dose Na^2CrO^4 96.60 0/0 ; Na^2SO^4 : 0.92 0/0 ; insoluble dans l'eau, 0.40 0/0 ; humidité, 1.28 0/0. Ces cristaux servent de matière première pour l'obtention du bichromate.

En effet, si l'on essaye de convertir en bichromate le sel neutre en solution dans les liqueurs mères, le produit est constamment souillé par de l'oxyde de chrome. En outre, Wahlberg a remarqué que le bichromate de soude était d'autant plus déliquescent que sa pureté était plus grande, c'est-à-dire qu'il contenait une quantité d'acide chromique se rapprochant davantage de la quantité théorique.

Pour cette raison, il convient de diminuer, dans une certaine mesure, la proportion d'acide chromique, par addition de chromate neutre. L'expérience a montré que la proportion d'acide chromique ne doit pas dépasser 72.50 0/0. Le bichromate de soude, chimiquement pur et anhydre en contient 76.42 0/0.

Les solutions concentrées de chromate de soude se décomposant par ébullition en donnant naissance à de l'oxyde de chrome, on doit s'efforcer d'obtenir du premier jet des liqueurs aussi concentrées que possible. Pendant le refroidissement, il se dépose toujours un peu d'oxyde de chrome, conjointement avec le chromate neutre ; mais il est facile de séparer les cristaux de chromate. On les dissout rapidement dans l'eau préalablement portée à une tem-

pérature voisine de l'ébullition, et en quantité suffisante pour obtenir une solution à 40° B. On ajoute ensuite assez d'acide sulfurique pour convertir le sel neutre en sel acide; l'achèvement de la réaction se reconnait à l'aide d'un papier à l'iodure d'amidon amidonné : le moindre excès d'acide détermine une coloration brune due à la mise en liberté de l'iode. On ajoute alors à la solution « bichromatisée » et chaude assez de sel neutre pour que le produit final contienne 72.50 0/0 d'acide chromique.

La solution renferme du bichromate de soude, du chromate neutre et du sulfate de soude. La séparation du sulfate de soude a lieu par refroidissement de la liqueur à + 1°. A cet effet, les cristallisoirs sont disposés, pendant l'été, dans une cave couverte de terre et dans laquelle on introduit de la glace. Dans ces conditions, le sulfate de soude se dépose entièrement sous forme de cristaux que l'on recueille et que l'on lave à l'eau froide. Les eaux-mères, soutirées par un syphon, pèsent 40-42° B. à froid. Elles sont filtrées à travers un filtre-presse et évaporées à siccité dans une chaudière plate, en tôle, chauffée à feu nu. La masse se prend en mottes que l'on brise et que l'on remue avec des pinces en fer, afin de ne pas la laisser brûler. Le bichromate, complètement desséché, est d'abord pulvérisé dans un moulin ordinaire, puis réduit en poudre très fine dans un moulin à cylindre. Comme ce sel est très vénéneux, il faut avoir soin de placer les deux moulins dans une cage et de bien ventiler l'atelier, en dirigeant les poussières dans la cheminée.

Le produit ainsi obtenu dose en moyenne : $Na^2Cr^2O^7$,81.57, Na^2CrO^4,16.08; $NaSO^4$,2.23 (*Dingl. polyt. Journ.*, 259-188).

Méthodes spéciales et propositions nouvelles.

a) PROCÉDÉS D'OXYDATION DE LA CHROMITE. — *Procédé Jacquelain.* — D'après Jacquelain, la chromite, finement pulvérisée, est mélangée avec de la craie en poudre et calcinée au rouge pendant neuf à dix heures sur la sole d'un four à réverbère et sur une épaisseur de 5 à 6 centimètres. La cuite est fréquemment retournée à l'aide de râbles en fer, afin de renouveler les surfaces au contact de l'air.

La masse friable et poreuse est délayée dans de l'eau chaude et traitée par l'acide sulfurique, qui transforme le chromate de chaux, peu soluble, en bichromate, dont la solubilité est beaucoup plus grande. La solution limpide de bichromate de calcium est transformée par double décomposition avec un sel alcalin, le sulfate de

soude, par exemple, en une solution de bichromate alcalin que l'on fait cristalliser :

$$Cr^2O^7Ca + Na^2SO^4 = Cr^2O^7Na^2 + CaSO^4.$$

L'avantage de ce procédé consiste en ce que les pertes d'alcali par volatilisation, qui peuvent atteindre 8 à 10 0/0 de l'alcali mis en œuvre, sont évitées, et que l'usure des fours est fortement diminuée (*Monit. scient.*, 1864, p. 507).

Procédé Ward.—Ward a conseillé l'addition au mélange d'une certaine proportion de fluorure de calcium. La suroxydation de l'oxyde de chrome a lieu, comme dans les autres procédés, à la faveur de l'oxygène atmosphérique ; mais la réaction s'opère à une température moins élevée et plus rapidement, d'où économie de combustible, les pertes d'alcali sont notablement diminuées, et le four se détériore moins rapidement (*Wagner's Jahresb.*, t. **11**, p. 377).

Procédé Schwartz. — D'après Schwartz, on calcine dans un four à réverbère un mélange de chromite, de chaux et de sulfate alcalin. Le lessivage de la masse détermine une double décomposition entre le chromate de chaux et le sulfate alcalin :

$$2FeCr^2O^4 + 4CaO + 7O = 4CrO^4Ca + Fe^2O^3,$$
$$CrO^4Ca + Na^2SO^4 = CrO^4Na^2 + CaSO^4.$$

Les lessives sont traitées par l'acide sulfurique pour l'obtention du bichromate.

Procédé Potter et Higgins. — La chromite est calcinée avec un mélange de chaux, du carbonate de chaux et de sulfate de soude. La masse est lessivée à chaud. On neutralise la solution avec de l'acide chlorhydrique qui précipite l'alumine et la silice et qui transforme les chromates neutres en bichromates. La solution filtrée est évaporée jusqu'à cristallisation du chlorure de sodium et du sulfate de soude. Ces cristaux sont lavés avec une solution saturée de chlorure de sodium, ou mieux avec de l'acide chlorhydrique concentré qui dissout le bichromate en laissant à l'état insoluble le chlorure et les sulfates sodiques. La solution d'acide chlorhydrique, chargée de bichromate, sert à bichromatiser les lessives du bichromate neutre. La solution de bichromate de soude est évaporée à siccité pour l'obtention du bichromate solide (*Chem. Ind.*, 1884, p. 159 ; 1885, p. 178).

Procédé White. — La chromite est attaquée par un mélange de sulfate de soude avec un grand excès de chaux. On en ajoute environ quatre à cinq fois la quantité nécessaire pour la décom-

position du sulfate de soude. Cet excès empêche la fusion du sulfate alcalin et favorise l'oxydation (*Bull. de la Soc. chim.*, 1876, p. 420).

b) Procédés pour le traitement des lessives du chromate brut. — *Procédé Gorman.* — On fait arriver un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans une solution de chromate de soude obtenue par l'un des moyens indiqués plus haut. Il se forme du bichromate de soude qui reste en solution, et du chlorure de sodium se précipite au sein de la solution acide sans qu'il soit nécessaire d'évaporer la solution (*Chem. Ind.*, 1885, p. 216).

Procédé Carlisle et Park. — La solution de bichromate est évaporée jusqu'à ce que le sel fonde dans son eau de cristallisation. On introduit ensuite le bichromate fondu dans un récipient en tôle muni d'un agitateur et chauffé extérieurement par une double enveloppe dans laquelle circule de la vapeur surchauffée. On chauffe à la température de 200° jusqu'à ce que le sel ait perdu son eau de cristallisation. D'après les inventeurs, on obtiendrait ainsi un magma de cristaux anhydres non déliquescents (*Chem. Ind.*, 1885, p. 141).

Procédé Higgin. — La solution du chromate de soude obtenue par lessivage de la cuite est écoulée dans des bassins de dépôt et intimement mélangée avec la solution acide provenant du lavage des opérations précédentes. On laisse déposer, et la solution claire est évaporée à siccité. Le résidu sec, composé en majeure partie de chromate neutre de soude, est traité à froid par une solution d'acide chlorhydrique à 28-30 0/0 (18-19° B.), en quantité suffisante pour transformer presque complètement le chromate neutre en bichromate. Il faut ajouter l'acide chlorhydrique lentement et avec précaution, afin d'éviter une trop grande élévation de température. La masse liquide est fortement agitée, de manière à réduire en poudre fine le résidu insoluble composé des sels étrangers qui accompagnent le chromate. La solution de bichromate de soude, très concentrée, est soutirée, filtrée à chaud et mise à cristalliser. Le résidu insoluble est lavé à l'acide chlorhydrique; les eaux de lavage sont utilisées comme il a été indiqué plus haut (brevet anglais, 1885, n° 1723).

Procédé Pontius. — D'après Pontius, la cuite obtenue par calcination de la chromite avec la chaux et le carbonate de soude est lessivée à chaud dans un autoclave muni d'agitateurs et avec insufflation d'acide carbonique sous une pression de plusieurs atmosphères. Le chromate sodique se transforme en bichromate avec formation de bicarbonate de soude; le chromate de chaux est

également converti en bichromate, et, à l'état naissant, en présence du bicarbonate de soude, il se produit une double décomposition ; du carbonate de chaux se précipite, et le bichromate calcique est transformé en bichromate sodique. Il ne reste plus qu'à faire cristalliser la solution (*Wagner's Jahresb.*, t. 29, p. 345).

Examen critique. — Parmi les procédés nouveaux que nous venons de résumer, le procédé de Schwartz, qui consiste à traiter la chromite par un mélange de chaux et de sulfate de soude, et le procédé de Pontius, dans lequel la « bichromatisation » s'opère à l'aide de l'acide carbonique insufflé sous pression dans les lessives de chromate brut, semblent mériter la plus sérieuse attention des fabricants. Ces deux procédés pourraient être combinés de la manière la plus économique. En effet, le premier remplace, dans la désagrégation du minerai, le carbonate ou le sel de soude par le sulfate, aujourd'hui à vil prix ; le deuxième substitue aux acides minéraux employés dans les procédés ordinaires pour la bichromatisation l'acide carbonique que l'on peut considérer comme un produit secondaire de la fabrication de la chaux nécessaire pour la désagrégation du minerai. On obtiendrait comme produit secondaire du bicarbonate de soude que l'on convertirait, par calcination, en carbonate neutre. Le carbonate produit rentrerait dans la fabrication pour la saturation de l'acide chromique formé pendant la désagrégation ; les pertes en alcali seraient réparées en sulfate de soude. Une intelligente combinaison d'appareils connus et fort simples permettrait sans doute de réaliser d'une façon économique ce procédé.

Principes amers et résineux des houblons ; M. HAYDUCK (*Dingler's polytechnisches Journal*, t. 271, p. 377, et *Wochenschrift für Brauerei*, 1888, t. 5, p. 328 et 937). — Les principes amers et résineux du houblon jouent un rôle important dans la brasserie.

Pour isoler la totalité de ces principes, il suffit d'épuiser le houblon par l'éther à froid. Cette résine est complexe ; l'auteur la fractionne de la façon suivante. Le résidu de la solution éthérée, repris par l'alcool à 90°, est traité par une solution d'acétate de plomb, qui donne un volumineux précipité jaune, soluble dans un excès du réactif. Ce précipité, après lavage, est mis en suspension dans de l'alcool et traité par l'hydrogène sulfuré pour éliminer le plomb. Il reste en solution dans l'alcool une résine que l'auteur désigne sous le nom de résine α.

L'eau-mère alcoolique, d'où on a précipité la résine α par l'acé-

tate de plomb, renferme encore deux résines β et γ. Pour les séparer, l'auteur traite par l'éther le résidu de cette solution et agite la liqueur avec un peu d'acide sulfurique, de façon à fixer les matières minérales. On décante l'éther, on le distille et on reprend le résidu par de l'éther de pétrole à point d'ébullition peu élevé, au-dessous de 60°. Une partie entre en dissolution, c'est la résine β ; une autre reste insoluble, c'est la résine γ.

La résine α est visqueuse et d'une couleur rouge brun ; elle n'a pas d'odeur, mais elle est fort amère. Elle est soluble dans l'éther, l'alcool et le chloroforme, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante ; elle forme avec la chaux des combinaisons solubles dans l'eau. En solution alcoolique, elle donne un précipité jaune avec l'acétate de plomb, et la solution éthérée, agitée avec une solution aqueuse de sulfate de cuivre, se colore en jaune verdâtre. En solution aqueuse, elle fournit un précipité blanc avec l'acétate de plomb, un précipité blanc bleuâtre avec le sulfate de cuivre, un précipité brun avec le chlorure ferrique ; cette solution se trouble par l'addition d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique étendu. Les alcalis ne produisent pas de précipité, mais la liqueur prend une teinte plus foncée.

Cette résine possède les propriétés d'un acide faible.

Soumise à l'ébullition avec de l'eau pendant quelque temps ou chauffée au bain-marie, elle se transforme en un mélange de trois produits résineux (*Dingler's Journal*, t. **271**, p. 378).

La résine β ressemble beaucoup à la résine α ; elle en diffère en ce qu'elle n'est pas précipitée par l'acétate de plomb ; de plus, la solution éthérée, agitée avec une solution aqueuse de sulfate de cuivre, donne une coloration d'un vert émeraude ; les autres réactions sont les mêmes que celles de la résine α.

Les résines α et β sont cristallisables, la résine α en tables rhombiques, la résine β en longs prismes qui doivent être l'acide isolé par Lermer du houblon ; le mélange de ces résines constitue probablement le principe amer isolé par Issleib et Greshof (*Dingler's Journal*, t. **256**, p. 323).

La résine β, chauffée avec de l'eau, se dédouble également en trois produits résineux.

La résine γ est solide, dure, cassante, brun foncé et, lorsqu'elle est tout à fait pure, elle n'a pas de saveur amère. Elle se comporte comme un acide faible. Elle se combine à la potasse et les acides minéraux la précipitent de cette solution sous forme d'une poudre brun clair. Elle ressemble beaucoup par ses propriétés à la résine obtenue par l'oxydation de l'huile essentielle du houblon.

Le houblon renferme, d'après l'auteur :

Résine α..	4.7 0/0
Résine β..	8.0
Résine γ..	5.10

Les deux premières sont les plus importantes à considérer pour le brasseur.

On enlève difficilement par l'eau la totalité des principes résineux du houblon. Lorsqu'on fait bouillir du houblon avec 50 parties d'eau à quatre reprises différentes, on obtient des liqueurs qui, acidulées par l'acide sulfurique et traitées par l'éther, fournissent la résine extraite par l'eau. On enlève de cette façon 3 0/0 environ de résine dans chacun des trois premiers épuisements et 1,5 0/0 dans le quatrième.

On retrouve ainsi les trois résines α, β et γ, quelquefois mélangées d'une autre résine résultant de la transformation de celles-ci par l'eau à l'ébullition.

Après ces quatre épuisements, le houblon renferme encore 53 0/0 environ de la résine totale. Le même houblon pourrait donc être employé à nouveau, et les extraits aqueux contiendraient les mêmes principes aromatiques et conserveraient leurs propriétés antiseptiques. On retrouve dans la bière les résines du houblon, bien que cependant, pendant la fermentation, une portion disparaisse.

L'extrait aqueux de houblon active plutôt qu'il ne retarde le développement de la levure et du ferment acétique. Il empêche le développement du bacille de la fermentation lactique ; il suffit pour cela de 1 gramme de houblon dans $0^{lit},5$ de moût de bière.

Le coccus qui fournit de l'acide lactique est moins gêné dans son développement que le bacille.

Les propriétés antiseptiques de l'extrait de houblon sont dues entièrement aux résines α et β. A. et P. B.

Recherche des couleurs de goudron dans le vin ; P.-N. ARATA (*Gazz. chim. ital.*, t. **17**, p. 44). — Le procédé préconisé par l'auteur repose sur une teinture de la laine, en présence de bisulfate de potassium. En général, les matières colorantes employées pour colorer les vins sont des dérivés sulfonés de corps azoïques qui teignent la laine sur bain acide. On lave la fibre, on fait bouillir la laine avec de l'acide tartrique en solution étendue pour éliminer l'œnocyanine et on sèche. On traite alors la laine teinte par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, on

ajoute la quantité d'eau nécessaire pour former 10 centimètres cubes de liquide et on sursature par l'ammoniaque. La solution ammoniacale est épuisée par l'alcool amylique. On décante, on évapore le dissolvant après filtration, et on essaye la réaction par l'acide sulfurique concentré, qui donne des colorations caractéristiques avec les matières colorantes azoïques généralement employées. G. DE B.

Sur les différentes méthodes d'essai des glycérines industrielles; O. HEHNER (*Journal of the Society of chemical Industry*, t. **8**, p. 4). — La glycérine est actuellement employée en grande quantité dans l'industrie, et on a proposé de nombreuses méthodes pour l'essai de ce produit dont le degré de pureté, et par suite la valeur commerciale, est extrêmement variable.

Souvent on détermine la densité, le point d'ébullition et la teneur en matières minérales de l'échantillon ; mais ce ne sont là que de vagues indications.

Les principales méthodes qu'on a proposées pour l'essai des glycérines sont :

1° Le dosage direct de la glycérine, qu'on sépare par l'alcool éthéré ;

2° La transformation de la glycérine en sa combinaison plombique, au moyen de l'oxyde de plomb ;

3° L'oxydation de la glycérine au moyen du dichromate de potassium ou du permanganate de potassium ;

4° La transformation de la glycérine en triacétine par l'anhydride acétique.

L'auteur passe en revue ces diverses méthodes et en fait la critique.

Le dosage direct par pesée est défectueux pour plusieurs raisons ; outre la glycérine, on peut, en effet, enlever par l'alcool éthéré certaines matières organiques que contiennent les solutions de glycérine ; de plus, pendant l'évaporation du dissolvant, on constate toujours une perte en glycérine, qui est entraînée par les vapeurs d'alcool.

Le deuxième procédé repose sur la propriété que possède l'oxyde de plomb de retenir la glycérine avec laquelle il forme une combinaison [Morawski, *Journal für praktische Chemie* (2), t. **22**, p. 401]. On chauffe 2 grammes de l'échantillon avec 40 grammes environ de litharge pure à 130° jusqu'à ce que le mélange ne perde plus de poids. L'augmentation du poids de la litharge, diminuée

du poids de la matière minérale et multipliée par le facteur 1,243, donne le poids de glycérine contenu dans les 2 grammes de l'échantillon. Cette méthode fournit de bons résultats lorsque la glycérine à essayer est presque pure ; mais quand le produit est très impur, lorsqu'il contient, par exemple, de l'alcali libre, des sels alcalins, des matières résineuses, etc., les résultats obtenus ne sont plus satisfaisants.

La méthode par le dichromate de potassium repose sur le principe suivant : lorsqu'on chauffe la glycérine avec du dichromate de potassium et de l'acide sulfurique, elle est complètement oxydée et donne de l'acide carbonique et de l'eau (*Analyst.*, t. **12**, p. 44). A $1^{gr},5$ environ de l'échantillon dissous dans l'eau et placé dans une fiole de 100 centimètres cubes, on ajoute d'abord de l'oxyde d'argent, pour éliminer les chlorures et détruire les composés aldéhydiques. On laisse en contact pendant dix minutes, puis on ajoute un léger excès de sous-acétate de plomb ; on porte à 100 centimètres cubes et on filtre. On prend 25 centimètres cubes de la liqueur filtrée et on y verse 40 à 45 centimètres cubes d'une solution de dichromate de potassium acidulée par l'acide sulfurique ($74^{gr},86$ de dichromate et 150^{cc} d'acide sulfurique par litre), puis 15 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, et on chauffe au bain-marie pendant deux heures. Au bout de ce temps, on titre l'excès de dichromate au moyen d'une solution de sulfate de fer ammoniacal.

La méthode par l'anhydride acétique a été décrite (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **1**, p. 327).

D'après l'auteur, ces deux derniers procédés fournissent des résultats très concordants. Cependant, dans le cas de solutions très étendues, comme les eaux d'épinage des savonneries non concentrées, il préfère employer la méthode par le dichromate.

Quant à la méthode par le permanganate de potassium (oxydation de la glycérine en solution alcaline par le permanganate de potassium qui donne, dans ces conditions, de l'acide oxalique), l'auteur trouve qu'elle ne fournit pas des résultats constants (*Moniteur scientifique*, 1885, p. 1032).

Le procédé de V. Planchon repose sur l'oxydation complète de la glycérine en acide carbonique par le permanganate de potassium en solution sulfurique (*C. R.*, t. **107**, p. 246). On mélange 100 centimètres cubes d'une solution renfermant $0^{gr},5$ de glycérine avec $4^{gr},2$ de permanganate de potassium pulvérisé et 100 centimètres cubes d'eau contenant 15 grammes d'acide sulfurique. On chauffe et on fait passer l'acide carbonique qui se dégage à travers

une série de tubes à absorption destinés, les premiers à arrêter l'humidité entraînée, les autres, remplis de chaux sodée et préalablement tarés, à absorber l'acide carbonique.

M. H. Grunwald (*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1889, p. 35) emploie, pour absorber l'acide carbonique, une lessive de potasse placée dans un tube de Liebig, et retient l'eau par un tube à chlorure de calcium.

Pour le dosage des cendres, M. H.-D. Richmond calcine un poids déterminé de l'échantillon et ajoute ensuite un peu d'acide sulfurique, de façon à obtenir les cendres sulfatées. Le poids des cendres sulfatées, multiplié par 0,8, fournit un nombre sensiblement identique à celui obtenu par simple calcination de la glycérine. De cette façon, les cendres sont bien blanches, ce à quoi on n'arrive que très difficilement par simple calcination, car il reste toujours du charbon emprisonné dans les sels alcalins fondus.

L'auteur donne ensuite dans des tableaux les résultats obtenus comparativement par ces différentes méthodes et montre la grande concordance qu'on observe entre la méthode par le dichromate et celle par l'anhydride acétique.

Il conclut en recommandant surtout l'emploi de ces deux dernières méthodes pour le dosage de la glycérine, et la pesée à l'état de cendres sulfatées pour le dosage des matières minérales.

A. et P. B.

Nouveaux dissolvants du bleu de Prusse : préparation facile du bleu soluble ordinaire et du bleu de Prusse pur soluble dans l'eau ; CH. GUIGNET (*C. R.* 1889, t. 108, p. 178). — *Bleu de Prusse soluble ordinaire.* — Ce composé, si employé par les anatomistes, représente une combinaison de bleu de Prusse et de cyanure jaune. Le bleu de Prusse, purifié par les acides, se change en bleu soluble quand on le fait digérer pendant quelques jours, ou bouillir avec une solution de cyanure jaune ou mieux de cyanure rouge. On peut aussi préparer immédiatement le bleu de Prusse ou le bleu de Turnbull solubles en ajoutant dans la préparation un excès de cyanure. On obtient ainsi un bleu avec 110 grammes de cyanure rouge et 70 grammes de sulfate ferreux dissous dans l'eau chaude. Après deux heures d'ébullition, on filtre, on lave à l'eau pure jusqu'à ce que l'eau de lavage devienne fortement bleue, on sèche le bleu à 200°.

Ce bleu, d'une teinte très riche, est soluble dans l'eau. La solution précipite par le sulfate ou le chlorure de sodium en solutions concentrées.

Bleu de Prusse pur, soluble dans l'eau. — On délaye un excès de bleu de Prusse dans une solution saturée d'acide oxalique. On filtre et on abandonne la liqueur à elle-même pendant deux mois. Le bleu se dépose et la liqueur devient incolore. On filtre, on lave à l'alcool. Le bleu séché se dissout facilement dans l'eau pure.

P. A.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur le dosage électrolytique du cuivre; Fr. RÜDORFF (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3050). — On obtient un beau dépôt de cuivre brillant et compact, lorsqu'on électrolyse une solution renfermant $0^{gr},1$ à $0^{gr},3$ de cuivre par 100 centimètres cubes, qu'on a eu soin d'additionner de 2 à 3 grammes de nitrate de potassium ou d'ammonium, et de 10 centimètres cubes d'ammoniaque.

L. B.

Nouvelle méthode de dosage volumétrique du chlorure mercurique; G. KASSNER [*Arch. d. Pharm.* (3), t. **26**, p. 595]. — L'auteur recommande cette méthode en vue de la pratique pharmaceutique, lorsqu'il s'agit, par exemple, de doser le sublimé qui imprègne les bandes d'un pansement; elle a été imaginée par M. Poleck (*Pharm. Centr.*, 1888, n° 22). On fait digérer 50 grammes de l'étoffe avec un demi-litre d'eau distillée froide, puis on ajoute environ 1 demi-litre d'une solution de $0^{gr},4$ d'émétique et de 1 ou 2 grammes de phosphate ou d'acétate de sodium. Il se fait un précipité blanc très divisé; on filtre, on ajoute un peu de bicarbonate de sodium et on titre, avec une solution décime d'iode, l'acide antimonique engendré. La réaction est la suivante :

$$4HgCl^2 + Sb^2O^3 + 2H^2O = 4HCl + Sb^2O^5 + 4HgCl.$$

Cette réaction ne marche régulièrement qu'en présence d'un peu d'acide phosphorique ou d'acides organiques.

L'auteur confirme ensuite, par des expériences détaillées, que la formule précédente représente bien la réaction; que la concentration des liqueurs, la présence de sels étrangers, n'ont pas sur elle d'influence marquée. L. B.

Nouveau procédé de dosage de l'eau dans les silicates comme la tourmaline, l'idocrase, le mica, etc.; P. JANNASCH (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 221). Il s'agit de dégager du minéral l'eau (et l'anhydride carbonique), à l'exclusion des autres corps volatils renfermant des halogènes (HFl, $SiFl^4$, $BoFl^3$, etc.). L'auteur a trouvé, après divers essais, que le chlorate de plomb satisfait à ces conditions.

On procède absolument comme dans une analyse organique élémentaire, en se servant d'un tube en verre de Bohême long de 45 centimètres environ, étiré obliquement à un bout. Ce tube et les matières qu'on y introduit doivent être soigneusement desséchés. On le remplit comme il suit : au fond, une spirale de cuivre, de 1 centimètre d'épaisseur, puis successivement 10 centimètres de chromate en grains; $1^{cm},5$ de chromate fin; 7 centimètres de chromate fin intimement mélangé avec la matière porphyrisée; 5 centimètres de chromate fin; 18 centimètres de chromate en grains; 1 à 2 centimètres de spirale de cuivre; il reste sous le bouchon un petit espace libre. Le tube est chauffé sur une grille courte, de telle sorte que les deux extrémités du tube dépassent de chaque côté; on fait passer un courant lent d'air sec et décarbonaté, et on chauffe progressivement la substance jusqu'au rouge le plus vif qu'on puisse atteindre. On prolonge la calcination pendant un quart d'heure à une demi-heure, en accélérant le courant d'air vers la fin de l'opération. Une heure après environ, on pèse les tubes à absorption, ce qui donne l'eau contenue dans le minéral. Les tubes à absorption d'acide carbonique ne doivent pas varier de poids, à moins que le minéral ne soit carbonaté, auquel cas on dose ainsi l'anhydride carbonique. L. B.

Sur la composition de la tourmaline; P. JANNASCH et G. CALB (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 216). — L'acide borique était dosé par la méthode Marignac-Bodewig (*Z. f. Kr.*, t. **8**, p. 211). L'eau était déterminée par un nouveau procédé dû à l'un des auteurs, consistant à calciner la matière avec un excès de chromate de plomb (voir la note précédente). La séparation des oxydes ferrique et ferreux se faisait en attaquant la substance finement pulvérisée, soit par l'acide sulfurique en tube scellé (procédé Mitscherlich), soit par un mélange d'acides fluorhydrique et sulfurique (procédé Suida, *Z. f. anal. Ch.*, t. **17**, p. 213). Voici les résultats des analyses : on pourra les comparer avec un récent travail de M. Riggs sur le même sujet (*Am. J. of Sc.*, t. **35**, p. 35).

	SNARUM noire.	ALABACHKA noire (bleu très foncé).	PIEDRA BLANCA noire.	TAMATAVE noire.	MOURSINSK noire.	OLAHPIAN noire.	BUCHWORTH (Australie) noire.	BARRADO PERAHY (Brésil) verte.	BRÉSIL verte.
SiO^2.........	35,64	35,41	34,73	35,48	34,88	35,69	35,50	37,40	37,05
Bo^2O^3........	9,93	10,14	9,64	9,49	8,94	9,84	8,34	10,74	9,09
TiO^2.........	1,10	»	0,30	1,22	0,27	0,86	»	»	»
Fl...........	»	0,28	0,47	0,38	0,51	»	0,77	0,98	1,15
Al^2O^3........	29,44	33,75	31,69	25,83	34,58	30,79	34,39	39,02	40,08
Fe^2O^3........	2,90	»	3,18	6,68	»	3,65	»	»	»
FeO.........	6,56	13,42	10,14	7.99	14,40	5,46	14,26	2,35	2,36
MnO.........	traces	traces	0,16	traces	0,94	traces	traces	2,57	2,35
CaO.........	1,65	0,17	0,36	2,03	0,20	1,54	traces	0,60	0,47
MgO.........	8,00	1,57	3,47	6,90	1,32	8,12	0,51	0,20	0,32
Li^2O.........	»	»	»	»	»	»	»	1,33	0,60
K^2O.........	0,16	0,34	0,15	0,29	0,05	0,27	traces	0,29	traces
Na^2O.........	3,03	2,08	2.85	1,92	2,70	2,53	3,43	3,59	3,18
H^2O.........	2,94	3,41	3,44	2,58	2,87	3,20	3,34	3,08	3,23
	101,32	100,57	100,58	100,74	100,96	101,95	100,54	102,15	99,83
Densité......	3,134	3,138	3,173	3.195	3.210	3,084	3.173	3,029	»

Les auteurs concluent de ces données que si R désigne un élément monoatomique équivalant à l'ensemble des métaux de toutes les bases de la tourmaline, ce minéral rentrerait toujours dans la formule $9R^2O,Bo^2O^3,4SiO^2$ ou $R^9.BoO^2.(SiO^4)^2$, peut-être

$$(RO)^3{\equiv}Si\text{-}O\text{-}R^3\text{-}O\text{-}Si{\equiv}(OR)^3.$$
$$\begin{array}{c} | \\ O \\ | \\ Bo \\ \| \\ O \end{array}$$

L. B.

Sur les moyens d'arriver à la parfaite dénitrification de l'acide sulfurique destiné aux dosages d'azote par le procédé Kjeldahl; G. LUNGE (*Zeits. f. angew.Ch.*, 1888, n° 23). — L'acide sulfurique renferme souvent un peu de sulfate d'ammonium, dont la présence est due à ce qu'on a ajouté de l'ammoniaque pour détruire les dernières traces de produits nitreux et diminuer l'usure des vases de platine. Pour enlever ces traces d'ammoniaque en vue de l'application à la méthode de dosage Kjeldahl, MM. Meldola et Moritz (*Soc. chem. ind.*, 1888, p. 63) recommandent d'ajouter un peu de nitrite de sodium en léger excès, et de faire bouillir pendant deux heures ; l'excès de produits nitreux serait ainsi volatilisé.

L'auteur s'est assuré que cette assertion est inexacte ; car il se forme de l'acide nitrosylsulfurique très stable (cristaux des chambres). Ce corps résiste à la température d'ébullition de l'acide sulfurique, de telle sorte qu'un acide sulfurique légèrement nitreux n'est pour ainsi dire pas modifié par une ébullition de plusieurs heures.

Lorsqu'on emploie le procédé Kjeldahl, le mieux est de doser d'abord dans l'acide sulfurique soit l'ammoniaque, soit les produits nitreux, et d'introduire un terme de correction dans l'analyse.

L. B.

Sur le dosage de l'azote organique par la méthode de Kjeldahl ; L. L'HOTE (*C. R.* 1889, t. **108**, p. 59). — Comparant, par de nombreux essais, le procédé à la chaux sodée à la méthode de Kjeldahl, l'auteur conclut à l'infériorité de cette dernière, infériorité due : 1° à une légère perte d'ammoniaque due à la volatilisation du sulfate d'ammonium pendant l'attaque ; 2° à la destruction incomplète de la matière, quelle que soit la durée de la réaction.

P. A.

Même sujet ; C. VIOLLETTE (*C. R.* 1889, t. **108**, p. 181). — A l'occasion du mémoire précédent, l'auteur fait remarquer que depuis longtemps il a reconnu qu'en s'entourant de certaines précautions on peut rendre le procédé de Kjeldahl aussi exact que celui de Dumas ou que la méthode par la chaux sodée.

Il n'emploie pas de mercure et substitue à l'acide ordinaire l'acide de Nordhausen. On place 25 centimètres cubes de cet acide pour 2 grammes de matière dans un ballon de 200 à 250 centimètres cubes, à long col. On chauffe très doucement d'abord, pendant huit à dix heures, puis on élève progressivement la température. L'extrémité du col du ballon doit toujours pouvoir être tenue à la main. Dans ces conditions, au bout de dix-huit à vingt-quatre heures, le liquide est devenu incolore. Après refroidissement, on verse le produit dans l'eau, puis on le distille dans l'appareil de Boussingault, après saturation, dans l'appareil même, par de la soude privée de carbonate.

Il faut renoncer à l'emploi du mercure, qui, s'il active la combustion, donne des combinaisons ammoniées incomplètement décomposables ultérieurement par la soude ou le sulfure de sodium.

Au reste, comme on le voit, cette méthode n'est pas plus expéditive que les méthodes classiques (chaux sodée, procédé Dumas).

P. A.

Même sujet; E. AUBIN et ALLA (*C. R.* 1889, t. **108**, p. 246). — En opérant sur 0gr,500 de matière, 20 centimètres cubes d'acide sulfurique à 66° et 0gr,500 de mercure, les auteurs prétendent que la méthode de Kjeldahl est excellente, supérieure à celles de Will et Varrentrapp, que tout l'azote se retrouve sous forme ammoniacale; les liqueurs sulfuriques sont toujours limpides et incolores; il n'y a pas de perte d'ammoniaque.

En outre, cette méthode permet d'opérer sur des quantités pouvant aller jusqu'à un kilogramme. De nombreux exemples comparatifs sont donnés à l'appui de ces conclusions. P. A.

Sur la combustion au moyen de l'anhydride chromique; C.-F. CROSS et E. J. BEVAN (*Chem. Soc.*, t. **53**, p. 889). — Les auteurs ont modifié leur premier procédé, où CO^2 était dosé en poids (*Chem. News*, 23 octobre 1885), parce qu'il peut se faire un peu d'oxyde de carbone; ils mesurent le volume de gaz dégagé en se servant d'un nitromètre de Lunge (*Rep. anal. Chem.*, 1887, p. 37; *Bull.*, t. **50**, p. 74). Ils discutent les causes d'erreur dans leur méthode; pour les éviter, il convient d'opérer toujours dans des conditions semblables : 1° prendre assez de substance pour avoir 90 à 100 centimètres cubes de gaz; 2° employer toujours le même volume d'acide sulfurique, 9 centimètres cubes; 3° mettre un excès d'acide chromique, environ 30 0/0 de plus qu'il n'en faut pour oxyder complètement. Lorsque, le ballon étant mis en rapport avec le manomètre, on fait descendre dans la liqueur le petit tube renfermant CrO^3, et qu'on agite, la température s'élève spontanément à 60-70°, et les deux tiers du gaz se dégagent; on porte alors à l'ébullition, et on lit le volume dégagé après refroidissement. Il y a une petite correction à faire due à la solubilité de CO^2 dans l'acide sulfurique. Certains composés, comme les acides gras, les amines ou amides, ne subissent par la méthode en question qu'une combustion incomplète. Les auteurs montrent ensuite que l'erreur due au dégagement d'oxygène libre est insignifiante. L. B.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'imprimerie Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 30.7.89.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 28 JUIN 1889.

Présidence de M. FRIEDEL.

Est nommé membre résidant :

M. GUYE (Philippe-A.), 59, rue de la République, à Meudon.

Sont nommés membres non résidants :

M. CAPPELLE (Ph.), 16, rue de Tournai, à Tourcoing ;

M. RIETSCH, professeur de chimie à l'École de médecine de Marseille ;

M. BERG, professeur suppléant à l'École de médecine de Marseille.

M. MAQUENNE décrit les hypoazotites de calcium et de strontium. Ces sels, qui s'obtiennent en décomposant l'hypoazotite d'argent par les chlorures alcalino-terreux, cristallisent très bien et répondent exactement à la formule $Az^2O^2M + nH^2O$.

Traités par l'acide acétique étendu, ils donnent des sels doubles $Az^2O^2M + (C^2H^3O^2)^2M + 2(C^2H^4O^2) + nH^2O$, solubles dans l'eau. La méthode cryoscopique, appliquée à l'acétohypoazotite de calcium, conduit à admettre pour l'acide hypoazoteux la formule $Az^2O^2H^2$, qui est double de celle qu'avait admise Divers.

M. WYROUBOFF fait remarquer qu'il y a lieu de s'étonner de la différence dans les nombres de molécules d'eau contenues dans les sels de calcium et de strontium décrits par M. Maquenne, ces sels étant généralement identiques sous ce rapport.

M. GUYE présente, au nom de M. Chuit, une note sur l'acide lactarique $C^{15}H^{30}O^2$, extrait du *lactarius piperatus*. L'auteur a étudié les sels alcalins, le sel de plomb, les éthers et l'amide de cet acide.

M. FRIEDEL annonce que l'Association française pour l'avance-

ment des sciences tiendra sa dix-huitième session à Paris du 8 au 14 août 1889, et met une carte d'admission aux séances à la disposition de la Société chimique, afin qu'elle puisse y être représentée.

M. Friedel présente, au nom de M. Taffe, une note sur l'évaluation des mélanges de corps gras solides neutres (suifs) et d'acide stéarique.

M. Auger a simplifié l'appareil de Lebel-Henninger. Les modifications portent principalement sur le remplacement des siphons latéraux par des tubes intérieurs et sur la forme des plateaux, formés de boules de verre creuses munies d'appendices tubulaires.

M. Léger expose à la Société le résultat de ses recherches sur l'action du camphre sur le salol et le naphtol-β. Le camphre agit sur eux comme un dissolvant qui, en s'évaporant, régénère les phénols avec leurs propriétés primitives, mais sous une forme cristalline différente.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 80. — Fixation de l'azote par la terre végétale nue, ou avec le concours des légumineuses; par M. BERTHELOT.

J'ai l'honneur de présenter à la Société une nouvelle suite à mes expériences sur la fixation de l'azote libre par la terre et les végétaux : ces nouveaux travaux comprennent 64 expériences méthodiques, exécutées pendant l'année 1888 et dont l'exposé occupe plus de 200 pages dans le numéro d'avril des *Annales de physique et de chimie*. En les résumant ici, je dois prévenir le lecteur que je ne saurais lui fournir dans ces quelques pages qu'une notion fort imparfaite de l'étendue et de l'importance des résultats; c'est au mémoire complet que je prends la liberté de renvoyer les personnes qui s'intéressent à ces problèmes.

Les expériences actuelles font suite, je le répète, aux recherches que je poursuis depuis 1883, dont j'ai commencé la publication en 1885 (1) et que j'ai développées depuis dans divers autres mé-

(1) *Comptes rendus* t. **101**, p. 775.

moires (1). Si je rappelle ces dates, c'est que je suis heureux de voir que plusieurs savants se sont engagés depuis dans la voie que j'avais ouverte et viennent aujourd'hui confirmer et étendre mes découvertes sur la fixation de l'azote libre par la terre végétale.

J'ai repris, en effet, la question de la fixation de l'azote atmosphérique dans le cours de la végétation, et j'ai réussi à établir, par des preuves certaines, que cette fixation avait réellement lieu, principalement dans certaines terres végétales, en donnant naissance à des composés organiques complexes, de l'ordre des albuminoïdes, tandis qu'elle ne se produisait pas dans les mêmes terres stérilisées. Ces phénomènes et divers autres tendent à faire attribuer la fixation de l'azote aux microbes contenus dans la terre. C'était là un résultat inattendu, qui déplaçait tout à fait le problème.

J'ai montré, en outre, dans une publication faite au mois d'août 1888 (*C. R.*, t. **107**, p. 372) que la fixation de l'azote est exaltée par certaines plantes, telles que les légumineuses.

Les expériences que je présente aujourd'hui forment avec les précédentes un ensemble qui ne laissera, je l'espère, subsister aucun doute sur ces doctrines nouvelles, si essentielles pour l'agriculture.

Le fait même de la fixation de l'azote par la terre étant démontré par mes recherches antérieures, je me suis spécialement proposé, dans les études présentes, d'examiner d'une façon comparative cette fixation opérée par le concours de la terre et des légumineuses, et d'en préciser le caractère. J'ai opéré sur trois terres argileuses, inégalement riches en azote ; chacune d'elles étant étudiée à l'état nu, ou bien ensemencée avec six espèces de légumineuses, telles que vesce, lupin, trèfle, jarosse, *medicago lupulina*, luzerne. Je me suis placé dans trois conditions différentes, savoir : à l'air libre, sous un abri transparent où l'air circulait librement, enfin dans des cloches de 45 litres, hermétiquement closes, mais où l'on pouvait introduire de l'acide carbonique et faire au besoin circuler de l'air purifié.

Dans toutes ces expériences, il y a eu fixation d'azote : en deux mois, cette fixation sous cloche s'est élevée jusqu'à 11 centièmes de l'azote initial (238 kilogrammes par hectare, pour une épaisseur de 18 centimètres) ; à l'air libre, sans abri, en dix-neuf semaines, jusqu'à 41,3 centièmes de l'azote initial (517 kilogrammes par hectare, sous l'épaisseur de 18 centimètres) ; à l'air libre, sous abri,

(1) Voir les Mémoires développés, *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. **13**, p. 5 à 120 ; t. **14**, p. 473 à 503.

en vingt et une semaines, avec une autre terre jusqu'à 35,8 centièmes de l'azote initial (735 kilogrammes par hectare, sous l'épaisseur de 18 centimètres). Ces chiffres mêmes devraient être fort accrus si on les rapportait à une épaisseur de 50 centimètres; comme il semble permis de le faire d'après mes expériences antérieures, où j'ai constaté que l'absorption de l'azote se fait pareillement dans toute la profondeur d'un pot de cette dimension.

Les résultats que j'ai obtenus sont résumés dans une série de tableaux, trop étendue pour être reproduite ici. Je me bornerai à en donner trois pour caractériser les phénomènes.

TABLEAU I. — *Absorption de l'azote par la terre nue.*

Azote initial.				Durée.	Gain d'azote en centièmes du poids initial.	Gain calculé pour une surface d'un hectare. Épaisseur, 18 cent.
Terre nue.	Terre de l'enclos.	0gr,9744 par kilogr. sec; 45 gr. environ de matière organique.......	sous cloche.......	8 sem.	8,6	87kg
			à l'air libre, sous abri............	12 —	7,3	74
			sans abri..	11 —	9,5 brut; 8,8; eau de pluie déduite	89
	Terre de la terrasse.	1gr,655 par kilogr. sec; 50 gr. environ de matière organique.....	sous cloche.......	7 —	2,2	38
			à l'air libre, sous abri............	13 —	5,8	95
			sans abri	11	9,5 brut; 9,1, eau de pluie déduite	150
	Terre du parc.	1gr,7444 par kilogr. sec; 90 gr. environ de matière organique.......	sous cloche.......	7 —	4,3	75
			à l'air libre, sous abri............	11 —	6,1	110
			sans abri	11 —	2,1 brut; 1,7; eau de pluie déduite	30

Ainsi, la terre nue, dans les conditions où j'opérais, a absorbé de l'azote: sauf dans deux cas, où les quantités absorbées, voisines de 2 centièmes, ne dépassent guère les erreurs d'expériences. Cette absorption a été particulièrement marquée avec la terre de l'enclos, la plus pauvre en azote et dès lors la plus apte à en fixer. La fixation de l'azote a été la même sensiblement avec la terre de l'enclos, sous cloche et à l'air libre, sous abri et sans abri; ce qui montre combien est minime l'influence exercée sur cette fixation par les apports dus soit à l'eau de pluie, soit aux gaz ammoniacaux de

l'atmosphère illimitée. Une seule forte pluie, telle que celle de la fin de juin, a entraîné par drainage plus d'azote que toutes les eaux météoriques réunies de la saison n'en avaient apporté. Dans tous les cas, la terre s'est trouvée dans les conditions d'une nitrification, peu active d'ailleurs, c'est-à-dire dans les conditions d'une oxydation lente.

Avec les deux autres terres, moins aptes à fixer l'azote, les influences atmosphériques ont été plus sensibles : sans doute à cause des apports de microbes divers, par les poussières atmosphériques et les eaux météoriques. Quoi qu'il en soit, le fait fondamental de l'absorption de l'azote par certaines terres, que j'ai déjà établi par tant d'expériences, reçoit de celles-ci une nouvelle confirmation.

Venons maintenant à la fixation de l'azote, opérée avec le concours de la végétation des légumineuses.

Voici deux tableaux relatifs à la vesce et à la luzerne :

Tableau II. — *Vesce.*

		Durée.	Gain total d'azote		Gain de la terre en centièmes		Gain de la plante en centièmes		Partie aérienne. / Partie souterraine.	
			en centièmes.	par hectare (1).	réel.	apparent (2).	de l'azote total.	de l'azote de la graine.		
Terre de l'enclos.	sous cloche.....	6 sem.	6,7	91kg	11,2	11,6	— 4,5	— 43	p. a........	—34
									p. s.........	— 9
	à l'air, sous abri.	11 —	21,3	273	11,1	13,5	+ 7,8	+ 202	p. a	99
									p. s	103
	sans abri.......	11 —	24,6	316	5,0	8,4	+16,2	+373	p. a........	200
									p. s..........	173
Terre de la terrasse.	sous cloche.....	6 —	8,8	183	10,0	10,6	+ 1,8	— 17	p. a........	—10
									p. s.........	— 7
	à l'air, sous abri.	11 —	13,4	275	2,7	6,8	+ 4,6	+ 327	p. a........	153
									p. s.........	174
	sans abri........	11 —	15,9	328	2,5	6,2	+ 9,7	+514	p. a........	206,5
									p. s.........	207,5
Terre du parc.	à l'air, sous abri.	11 —	11,2	238	4,9	6,7	+ 4,5	+217	p. a...	97
									p. s.........	120
	sans abri......	12 —	14,8	295	3,6	6,4	+ 8,4	+337	p. a........	152
									p. s.........	185

(1) Épaisseur, 18 centimètres. On a retranché le poids de l'azote apporté par la pluie et par l'arrosage.

(2) C'est-à-dire rapporté à 1 kilogramme de terre. Tandis que le gain réel comprend seulement l'azote contenu dans la terre finale du pot, en déduisant la matière minérale fixée sur la plante.

Tableau III. — *Luzerne.*

		Durée.	Gain total d'azote. en centièmes.	Gain total d'azote. par hectare.	Gain de la terre en centièmes réel.	Gain de la terre en centièmes apparent.	Gain de la plante en centièmes de l'azote total.	Gain de la plante en centièmes de l'azote de la graine.	Partie aérienne. Partie souterraine.	
Terre de l'enclos.	air libre, sous abri........	19 sem.	37,5	468kg	9,1	11,0	26,5	1174	p. a. 1re récolte.	152
									p. a. 2e récolte.	394
									p. s..........	621
	sans abri.......	19 —	41,3	517	9,4	13,0	28,3	1322	p. a. 1re réc...	126
									p. a. 2e réc...	394
									p. s..........	802
Terre de la terrasse.	air libre, sous abri..........	20 —	28,4	600	15,0	16,3	12,1	1010	p. a. 1re réc...	139
									p. a. 2e réc...	425
									p. s..........	416
	sans abri.......	18 —	29,1	589	8,8	9,9	19,2	1361	p. a. 1re réc...	250
									p. a. 2e réc...	514
									p. s..........	597
Terre du parc.	sous cloche.....	16 —	5,3	103	6,5	6,5	—1,2	—30	p. a..........	—24
									p. s..........	—10
	air libre, sous abri..........	21 —	35,8	735	12,6	14,0	21,8	1647	p. a. 1re réc...	104
									p. a. 2e réc...	457
									p. s..........	1084
	sans abri.......	21 —	27,3	538	7,5	9,9	17,4	1523	p. a. 1re réc...	110
									p. a. 2e réc...	498
									p. s..........	915

Résumons ces tableaux et les conclusions qui s'en dégagent.

Pour la *vesce*, avec la terre de l'enclos et celle de la terrasse, *sous cloche*, le gain d'azote a été notable; à peu près le même pour la première terre, avec plante, que pour la terre nue. Dans les deux cas, c'est la terre qui a gagné, la plante ayant perdu une partie de son azote initial, parce que son développement n'a point été amené à dépasser le terme auquel la plante pouvait emprunter l'azote combiné des milieux ambiants. Les racines et parties souterraines ne renfermaient d'ailleurs que la moindre partie de l'azote de la plante : ce qui montre que cette portion de la plante n'est guère intervenue.

Au contraire, lorsqu'on a opéré *à l'air libre*, les doses relatives d'azote fixé sur le système ont été beaucoup plus fortes : doubles ou triples, avec les terres de l'enclos, de la terrasse et du parc, de ce qu'elles étaient avec la terre nue. Elles ont été également

doubles ou triples de ce qu'elles étaient avec la vesce sous cloche. Le gain relatif a été le plus fort avec la terre de l'enclos, c'est-à-dire avec la terre plus pauvre en azote ; mais les gains absolus sont du même ordre avec les trois terres.

Ce gain n'a porté d'ailleurs que pour une fraction sur la terre; une fraction, souvent beaucoup plus considérable, ayant été fixée sur la plante, dont l'azote initial (celui de la graine) a doublé, triplé et même quintuplé.

Ce n'est pas tout : circonstance remarquable, le gain d'azote réalisé sur la plante a eu lieu à peu près également sur la partie aérienne et sur la partie souterraine ; cette dernière l'emportait même dans plusieurs circonstances. Ce rapport de l'azote gagné à l'azote initial est aussi à peu près celui de la matière organique dans les deux régions : remarque qui s'applique également aux plantes suivantes. De tels résultats montrent le rôle prépondérant joué par les racines des légumineuses, concourant avec la terre dans la fixation de l'azote. L'azote qu'elles accumulent n'est pas tiré des profondeurs du sol, comme on l'a souvent supposé, mais fixé sur place.

C'est cependant à la terre qu'elles semblent l'emprunter ; ou plutôt, il paraît se faire entre la terre et les racines de la plante une sorte d'alliance, d'union intime et de vie commune, due à l'intervention des microbes de la terre, et en vertu de laquelle l'azote, fixé grâce à ceux-ci, se transmet à la plante elle-même. Les microbes du sol paraissent trouver dans les racines un support et un milieu favorable, qui exalte leur activité. Mes observations à cet égard s'accordent avec celles de MM. Hellriegel et Wilfarth.

L'influence prépondérante du sol sur la fixation de l'azote, influence que j'ai reconnue, il y a quelques années, reçoit par là une confirmation nouvelle et une caractéristique plus complète.

Cet enrichissement simultané de la terre et de la plante en azote, qui s'observe avec les légumineuses, n'a pas lieu d'une manière nécessaire, ni pour toutes les familles végétales. Parmi celles-ci, il en est, comme je l'ai montré pour les amarantes, qui sont susceptibles d'enlever au sol une portion de son azote, portion supérieure parfois à l'azote que le sol a fixé. *A fortiori*, cet appauvrissement du sol peut-il être constaté avec les plantes qui en épuisent dans une proportion plus considérable encore l'azote combiné, comme on l'admet depuis longtemps pour les graminées.

Rappelons à cet égard les faits certains qui établissent l'existence des microbes du sol, à savoir : la stérilisation du sol par la chaleur,

la fixation de l'azote à l'état de composés complexes analogues aux albuminoïdes, phénomènes que j'ai découverts, et l'expérience nouvelle de MM. Hellriegel et Wilfarth sur l'aptitude d'une infusion de terre végétale à restituer la propriété fixatrice d'azote à un sol stérilisé et ensemencé de légumineuses. Ce sont ces faits qui servent de base à la théorie des microbes du sol, théorie que j'ai introduite dans la science, il y a plusieurs années. Si elle n'est pas encore complètement éclaircie, cela, hâtons-nous de le dire, ne touche en rien la démonstration du fait fondamental que j'ai découvert : à savoir, la fixation de l'azote par l'intermédiaire de la terre végétale, agissant tantôt seule, tantôt, comme dans les expériences actuelles, avec le concours des racines des légumineuses.

Les plantes concourent-elles à cette fixation par leur partie aérienne ? C'est un point qui réclame une étude nouvelle. Il me paraît difficile de contester en principe que cette fixation immédiate ait lieu, dans une certaine mesure, sous l'influence continue de l'électricité atmosphérique à faible tension. En effet, j'ai établi, par des expériences directes, que les principes organiques les plus divers, et notamment les hydrates de carbone, qui forment la masse principale des tissus végétaux, fixent l'azote libre sous l'influence des tensions électriques, même faibles, et de l'ordre de celles que l'électricité atmosphérique possède d'une façon normale au voisinage du sol. Cette fixation d'azote est donc une conséquence nécessaire des lois générales de la physique et de la chimie, au même titre que la fixation de l'oxygène atmosphérique sur les principes immédiats des végétaux. Mais, pour l'azote comme pour l'oxygène, la fixation une fois admise, de nouvelles études devront déterminer le mode et la limite de cette fixation, ainsi que sa corrélation avec les phénomènes biologiques. J'y reviendrai.

Quoi qu'il en soit de ce point spécial, il est démontré par mes expériences que l'azote libre est fixé, tant sur le sol que sur la plante, et le poids d'azote ainsi fixé peut être considérable. Sur le sol nu, sous cloche, il a atteint, en deux mois, avec la terre de l'enclos, près de 90 kilogrammes par hectare. Ce chiffre reste à peu près le même, soit sous la cloche, soit à l'air libre, avec ou sans abri. Avec la terre de la terrasse, la diversité de ces trois conditions ne semble pas exercer davantage une influence décisive ; en onze semaines, avec cette terre nue, la fixation peut s'élever jusqu'à 150 kilogrammes par hectare calculé.

Ces valeurs devraient-elles être doublées, ou triplées, pour les rapporter à une période de six mois, et triplées encore une fois, pour les rapporter à une couche de terre nue de 55 centimètres,

ce qui les porterait, par hectare calculé, vers 300 kilogrammes, à une épaisseur de 18 centimètres, et, même vers 900 kilogrammes pour une épaisseur de l'ordre de celle qui intervient dans le cours de la végétation? C'est ce que je ne voudrais pas décider, le maximum d'effet étant peut-être limité dans les conditions où j'opérais.

A plus forte raison le maximum est-il limité lorsqu'il s'agit de la végétation d'une plante qui tend à évoluer dans l'espace et la surface confinés d'un pot. Or, pour cette dernière condition, les fixations d'azote observées en trois mois ont souvent dépassé 300 kilogrammes avec la vesce, par hectare calculé. Cette fixation doit être influencée, en raison de la multiplicité des pieds semés dans un même pot, où la densité de la végétation se trouve beaucoup plus forte que lors de la culture normale de la même plante en pleine terre. Mais, si l'azote fixé sur un poids donné de matière se trouve accru, par contre, la plante ainsi resserrée est loin d'atteindre la même grandeur et le même développement qu'en plein champ; du moins dans sa partie aérienne, car les racines prennent, au contraire, un développement extrême. Tels quels, les résultats observés sont tout à fait décisifs, au point de vue de la fixation de l'azote.

C'est la *luzerne* qui a donné les gains d'azote les plus forts de tous : gains s'élevant à 500, 600, et même au delà de 700 kilogrammes par hectare calculé; en cinq mois, à la vérité, c'est-à-dire en un temps presque double des expériences faites sur la vesce. Sous cloche, la luzerne ne s'est guère développée mieux que le lupin; mais à l'air libre, avec ou sans abri, l'azote s'est accru jusqu'aux 30 et 40 centièmes de sa dose initiale dans le système total (terre et plante réunies). L'influence de l'absence d'abri, c'est-à-dire celle des eaux de pluie, a été minime, comme d'ailleurs dans les cas précédents.

Ce gain d'azote n'a porté sur la terre que pour une dose limitée; quoique la terre se soit enrichie réellement, en même temps que la plante. La terre ne renfermait souvent que le tiers ou le quart de l'azote total fixé sur le système; dose comparable en gros à celle observée avec la vesce et le *medicago lupulina*. Mais l'azote de la luzerne a pris plus d'accroissement que dans aucun autre cas, la dose en étant devenue jusqu'à seize fois celle de l'azote de la graine; le *medicago lupulina* se rapproche cependant de la luzerne à cet égard. La grandeur de la fixation d'azote sur ces deux plantes est certainement liée avec la durée plus longue des expériences faites sur elles et avec le degré plus avancé de leur végétation.

L'azote fixé sur la luzerne se rapportait surtout à la partie souterraine; tandis que la partie aérienne de la première récolte n'en contenait qu'une fraction relativement faible, celle de la seconde récolte était plus notable.

La fixation de l'azote a lieu sans doute en vertu d'une vie commune aux microbes de la terre et de la plante; et elle atteste l'origine réelle de l'azote fixé sur les légumineuses. Enfin, elle concourt à rendre compte de la végétation persistante des légumineuses pendant plusieurs années consécutives.

Toutes ces circonstances corroborent et précisent, je le répète, le grand fait de la fixation de l'azote par le sol. Une multitude de phénomènes de la plus haute importance pour l'agriculture trouvent par là leur interprétation.

N° 81. — Sur la fixation de l'azote dans les oxydations lentes; par M. BERTHELOT.

En poursuivant mes expériences sur la fixation de l'azote par la terre et les végétaux, je me suis demandé si cette fixation ne pourrait pas avoir lieu à froid, pendant le cours de l'oxydation lente de certains principes immédiats, et spécialement de ceux qui donnent naissance à ces oxydes intermédiaires, doués de propriétés mixtes, à la fois oxydants et oxydables, qui fixent l'oxygène libre d'une manière transitoire, pour le transmettre ensuite, et d'une façon presque indéfinie, à d'autres corps susceptibles d'une oxydation définitive. Tels sont l'éther ordinaire, l'essence de térébenthine (1), divers carbures aromatiques (2), l'acide oléique, certaines aldéhydes, etc., tous corps capables d'oxyder l'indigo, de blanchir les matières colorantes, etc.; en un mot, de produire ces effets que Schœnbein, qui les avait découverts, attribuait à l'ozone.

En fait, si l'on examine un échantillon de vieil éther, conservé dans des flacons incomplètement remplis, pendant plusieurs mois, ou plusieurs années, il est facile de constater — le fait est bien connu — que cet éther possède des propriétés oxydantes, à l'égard de l'iodure de potassium, par exemple. Si on l'agite avec de l'eau, cette eau se charge d'eau oxygénée, reconnaissable ensuite par l'action d'une trace d'acide chromique, qui développe la coloration bleue de l'acide perchromique, isolable lui-même par l'éther. Mais cette eau oxygénée ne préexiste pas dans l'éther anhydre; elle

(1) Voir mon mémoire : *Annales de chimie et de physique*, 3ᵉ série, t. **58**, p. 426 et 445; 1860.

(2) *Ibid.*, 5ᵉ série, t. **12**, p. 154; 1867.

dérive, comme je l'ai prouvé, d'un autre principe, le peroxyde d'éthyle, ($2C^8H^{10}O^2+O^2$), composé que j'ai isolé, après l'avoir préparé par l'action directe et immédiate de l'ozone, et dont j'ai étudié les réactions. L'oxygène ordinaire l'engendre également, mais lentement.

Ce n'est pas le seul produit que l'on puisse dériver de l'éther oxydé sous l'influence de l'air et de la lumière. En effet, si l'on agite un tel éther avec une petite quantité d'eau de chaux, *absolument exempte de nitrates,* et si l'on évapore à sec cette eau avec précaution, le résidu, repris par quelques gouttes d'eau et évaporé de nouveau, fournit ensuite avec l'acide sulfurique concentré et mêlé de sulfate ferreux la coloration rosée, caractéristique de l'acide azotique. On obtient aussi la coloration bleue de la diphénylamine ; mais celle-ci n'est nullement spécifique, et son emploi est sujet à des erreurs contre lesquelles les physiologistes ne sont peut-être pas suffisamment prémunis : car le bleu se produit aussi avec un grand nombre de corps oxydants, et même avec l'eau oxygénée, quoique faiblement. On l'obtient d'ailleurs avec les eaux de lavage de l'éther oxydé, après évaporation au bain-marie, avec une telle intensité qu'on ne saurait attribuer celle-ci uniquement aux traces d'acide azotique, décelables par le sulfate ferreux ; il me paraît probable qu'il existe dans ces eaux un troisième principe oxydant, autre que l'eau oxygénée et l'acide azotique ; mais je ne possédais pas do données suffisantes pour m'y attacher davantage.

J'ai répété ces essais à diverses reprises avec de l'éther neuf, bien lavé avec l'eau pure et l'eau de chaux, puis rectifié : toujours avec le même succès.

Ainsi l'éther, en s'oxydant lentement, détermine l'oxydation d'une trace d'azote. Le phénomène est pareil à l'oxydation lente du phosphore et à l'action de l'effluve électrique sur l'air, lesquelles fournissent à la fois de l'ozone et un peu d'acide nitrique (ou nitreux) ; circonstance qui avait donné lieu autrefois à une erreur, en faisant supposer que l'ozone pouvait oxyder l'azote en présence des alcalis ; or, l'ozone exempt de vapeurs nitreuses n'oxyde pas l'azote (*Ann. chim. phys.*, 5e série, t. **12**, p. 442 ; 1877).

Au contraire, l'oxydation de l'azote a lieu réellement en même temps que l'oxydation du phosphore, qui produit l'ozone, ou que l'oxydation do l'éther, qui produit le peroxyde d'éthyle. Mais les doses d'acide azotique ainsi formé sont extrêmement faibles.

N° 82. — Sur l'origine du bronze et sur le sceptre de Pepi Ier, roi d'Égypte ; par M. BERTHELOT.

La question des origines du bronze a préoccupé bien des savants, et j'ai eu moi-même occasion d'y toucher, lors de mes études sur les métaux chaldéens (*Introduction à l'étude de la chimie des anciens*, p. 225). Elle se rattache étroitement à celle des industries préhistoriques et des routes de commerce. On sait, en effet, que si le cuivre est fort répandu dans le monde, l'étain, autre élément du bronze, est rare et concentré dans des gîtes tout à fait spéciaux, fort éloignés et d'un accès difficile.

La mise en circulation de l'étain qui en provient n'a dû commencer qu'à une certaine époque de l'histoire et à un certain degré de la civilisation. Aussi beaucoup d'archéologues ont-ils admis que l'emploi du cuivre pur a dû précéder celui du bronze dans la fabrication des armes et des outils, et ils présentent, à l'appui de leur opinion, divers objets anciens fabriqués avec du cuivre pur. Mais la principale difficulté dans ce genre d'études résulte de l'incertitude des lieux d'origine et des dates relatives. De là l'intérêt qui s'attache à l'examen d'objets bien définis et d'un caractère historique incontestable.

Telle est une figurine, trouvée à Tello, en Mésopotamie, par M. de Sarzec, et qu'il a rapportée au musée du Louvre. Cette figurine porte le nom gravé de *Goudeah*, personnage de la plus haute antiquité historique, et que M. Oppert fait remonter vers quatre mille ans avant notre ère. Or, j'ai reconnu par l'analyse qu'elle est constituée par du cuivre pur.

J'ai désiré étendre cette recherche aux objets provenant de la vieille Égypte, et j'ai prié M. Maspero de m'indiquer quels étaient les objets de ce genre, les plus anciens, de date authentique à son avis. Il a bien voulu me signaler en particulier le sceptre de Pepi Ier, roi de la VIe dynastie, appartenant à l'ancien Empire, et remontant vers 3500 à 4000 ans avant notre ère. Cet objet est conservé dans les collections du British Museum, à Londres. C'est un petit cylindre de métal, creux, long d'une douzaine de centimètres et ayant probablement été emmanché autrefois sur un bâton de commandement. Il est couvert d'hiéroglyphes, et les égyptologues sont d'accord sur sa date et sur son origine, d'après ce qui m'a été affirmé par les hommes les plus compétents.

J'ai eu quelque peine à me procurer un échantillon d'un objet aussi rare et aussi précieux. Cependant l'ambassadeur français à Londres, M. Waddington, qui a bien voulu me prêter son concours

avec une extrême obligeance, a réussi à obtenir cette faveur du directeur du musée britannique.

L'analyse qualitative et quantitative a indiqué du cuivre pur, exempt d'étain et de zinc, renfermant une trace douteuse de plomb.

Cette analyse prouve que le sceptre de Pepi Ier était constitué par du cuivre pur, tel qu'on pouvait l'extraire, à cette époque, des mines du Sinaï, mines exploitées par les Égyptiens dès la troisième dynastie, depuis perdues, puis reconquises par Pepi Ier. Le bronze à base d'étain a existé de bonne heure en Égypte ; il a dû être employé, dès qu'il a été connu, à la fabrication des objets usuels. Si cet alliage, plus précieux et plus stable que le cuivre rouge, n'existe pas dans le sceptre de Pepi Ier, on est autorisé à admettre, par une induction vraisemblable, que le bronze n'était pas encore en usage à cette époque reculée. Cette opinion concorde avec les résultats de l'analyse de la statuette de Goudeah, et il paraît dès lors probable que l'introduction du bronze dans le monde ne remonterait pas au delà de cinquante à soixante siècles. Auparavant, l'âge du cuivre pur aurait régné dans le vieux continent, comme il a existé en Amérique, où la fabrication des métaux semble avoir traversé des phases parallèles.

N° 83. — Sur les réactions entre l'acide chromique et l'eau oxygénée; par M. BERTHELOT.

Les réactions singulières de l'eau oxygénée, si longtemps regardées comme le type mystérieux des actions de présence, peuvent être interprétées aujourd'hui par la thermochimie, en raison de l'excès d'énergie emmagasinée dans cette combinaison endothermique, et dès lors éminemment plastique et apte à former toute une série de composés suroxydés, de moins en moins stables, et qui se détruisent ensuite spontanément, après avoir pris naissance dans les premiers moments du contact de l'eau oxygénée avec les acides et les oxydes métalliques : de là ce paradoxe apparent d'un composé oxydant qui détermine des actions réductrices, paradoxe qui s'explique par le caractère exothermique des métamorphoses successives, aussi bien des décompositions que des combinaisons qui les ont précédées. Bref, les états intermédiaires du système et sa transformation totale répondent à des dégagements de chaleur toujours croissants, conformément au principe du travail maximum. C'est là ce que j'ai établi par l'étude chimique et thermique des réactions de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent, sur les

alcalis, sur l'éther, sur l'acide sulfurique, sur l'acide permanganique, etc. (1).

La réaction de l'eau oxygénée sur l'acide chromique n'échappe pas à cette loi. En effet, elle donne lieu tout d'abord à un composé bleu instable, découvert par Barreswil et étudié par M. Moissan. Les analyses qui en ont été faites me paraissent rendre plus vraisemblable que ce corps est en réalité une combinaison d'acide perchromique véritable avec l'eau oxygénée, $Cr^2O^7 + HO^2$; les analogies frappantes tirées des acides permanganique et persulfurique tendent également à faire attribuer à l'acide perchromique une existence particulière et une formule pareille.

Cette question a pris un nouvel intérêt depuis la découverte récente, par M. Ad. Carnot (2), d'une ingénieuse méthode de dosage de l'acide chromique par l'eau oxygénée, et, réciproquement, avec réduction simultanée des deux composés. L'analogie de la réaction avec celle de l'acide permanganique m'a engagé à répéter ces expériences; leur comparaison donne lieu à une discussion qui n'est pas sans intérêt.

En effet, la dose d'oxygène dégagée au moyen de l'acide permanganique (3) est la même, soit que l'on fasse agir l'acide ajouté peu à peu sur l'eau oxygénée en excès, soit que l'on fasse agir l'eau oxygénée ajoutée peu à peu sur l'acide permanganique en excès; chacun des deux corps antagonistes dégage dans la réaction exactement le même poids d'oxygène : ce qui permet d'opérer les deux dosages suivant des proportions exactement réciproques, et ce qui implique la formation d'un composé intermédiaire. En fait, la réaction est précédée par la formation d'un tel composé, incolore et stable à très basse température. La décoloration de la liqueur implique l'existence d'un sel de protoxyde de manganèse; le composé intermédiaire paraît devoir être regardé comme du trioxyde d'hydrogène, HO^3, résultant de l'oxydation du bioxyde par l'acide permanganique. Mais, dès que la température s'élève, il se détruit en dégageant à l'état libre l'oxygène excédant sur l'eau et le sel manganeux ; c'est ce même oxygène que l'on observe tout d'abord en opérant la réaction à la température ordinaire.

Je me suis demandé jusqu'à quel point la même relation et les mêmes vues seraient applicables à la réaction opérée entre l'acide

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. **21**, p. 146, 1881, et t. **27**, p. 229, 1882.

(2) *Comptes rendus*, t. **107**, p. 948 et 997.

(3) En présence d'un excès d'acides sulfurique et chlorhydrique, destinée à changer en sels le protoxyde de manganèse qui prend naissance.

chromique et l'eau oxygénée. Exposons d'abord les faits. J'ai observé que les deux actions inverses (1) ne sont pas réciproques, et que la dose d'oxygène dégagée par l'acide chromique n'est ni la même dans les deux cas, ni identique à celle de l'eau oxygénée. Celle-ci varie d'ailleurs suivant les conditions et la concentration; quoiqu'elle puisse être réglée pour des circonstances comparatives bien définies, de façon à donner des résultats analytiques exacts. J'ai opéré les réactions en partant de liqueurs renfermant un demi-équivalent ou 1 équivalent au litre, mais étendues de 60 à 100 fois leur volume d'eau au commencement de la réaction.

En présence d'un excès d'acide chromique, la proportion d'oxygène dégagée par cet acide dans des liqueurs très étendues est à peu près la même que par l'eau oxygénée. C'est donc la même relation que dans la décomposition de l'acide permanganique. Elle répond en fait à la réaction suivante (l'oxyde de chrome s'unissant d'ailleurs à l'acide chromique) :

$$Cr^2O^6 + 3HO^2 = Cr^2O^3 + O^6 + 3HO.$$

Ces nombres ne répondent pas à la formation d'un composé proprement dit des deux corps; mais il est permis d'admettre ici la même théorie que pour l'acide permanganique, c'est-à-dire l'oxydation de l'eau oxygénée par l'acide chromique, avec production temporaire d'un peroxyde d'hydrogène, contenant deux fois autant d'oxygène disponible que l'eau oxygénée. La réaction est accompagnée par un dégagement de chaleur considérable, soit $+45^{cal},6$ (2); en tant que somme de trois effets :

	cal
Cr^2O^6 étendu $= Cr^2O^3$ précipité $+ O^3$	$-5,3$
Cr^2O^3 précipité $+ 3HCl$ étendu $= Cr^2Cl^3$ étendu $+ 3HO$	$+18,5$
$3HO^2$ diluée $= 3HO + O^3$	$+32,4$

L'acide chromique, qui se trouve constamment en excès dans ce mode d'opérer, détermine le caractère du phénomène.

Au contraire, en présence d'un excès d'eau oxygénée constamment maintenu, l'acide perchromique subsiste davantage; sans doute en raison de la formation du composé spécial étudié par M. Moissan : c'est alors cet acide qui sert de pivot au phénomène, lequel rentre dans le type observé avec l'acide permanganique.

(1) Toujours en présence d'un excès notable d'acide chlorhydrique, afin de permettre la saturation de la potasse du chromate employé et celle de l'oxyde de chrome formé.

(2) Voir *Ann. de chim. et de phys.*, 6e série, t. 4, p. 108.

En effet, on a alors les équations suivantes. L'acide chromique est changé d'abord entièrement en acide perchromique par 1 équation d'eau oxygénée :

$$Cr^2O^6 \text{ étendu} + HO^2 = Cr^2O^7, HO \text{ étendu}.$$

Puis le dernier acide est ramené à l'état d'oxyde de chrome (lequel s'unit à l'acide chlorhydrique), en même temps que l'eau oxygénée perd une quantité égale d'oxygène :

$$Cr^2O^7 + 4HO^2 = Cr^2O^3 + O^8 + 4HO\,;$$

ou plus exactement :

$$Cr^2O^7, HO \text{ étendu} + 4HO^2 + 3HCl \text{ étendu} = Cr^2Cl^3 \text{ étendu} + O^8 + 8HO.$$

Le rapport entre l'oxygène perdu par l'acide chromique initial et celui que dégage l'eau oxygénée, se trouve dès lors celui de 3 : 5, ou 1 : 1,66 ; ce qui répond sensiblement aux données de l'expérience (sauf un léger déficit attribuable à la production de la réaction précédente sur quelques points). La réaction se trouve ainsi rendue parallèle à la réaction entre l'acide permanganique et l'eau oxygénée. La même interprétation lui est dès lors applicable, c'est-à-dire la désoxydation de l'eau oxygénée par l'acide perchromique, avec formation du trioxyde d'hydrogène, qui réunit tout l'oxygène des deux corps, mais pour se détruire aussitôt.

Le phénomène total répond à un dégagement de chaleur qui surpasse de $+ 21^{cal},6$ le précédent, soit en tout $+ 67^{cal},2$. Une même théorie demeure ainsi vérifiée dans ces différents phénomènes.

Quelques mots maintenant sur les conditions thermiques qui président au renversement de ces réactions, c'est-à-dire à la réduction de l'acide chromique à l'état d'oxyde chromique par l'eau oxygénée et à la formation inverse d'un chromate au moyen de l'oxyde chromique et de l'eau oxygénée, phénomène très intéressant et observé par M. Ad. Carnot. Ce renversement est, comme il arrive en général, la conséquence des principes thermochimiques, les deux actions inverses étant toutes deux accompagnées par un dégagement de chaleur, lequel résulte des énergies complémentaires mises en jeu par la présence d'un acide dans un cas, d'un alcali dans l'autre : c'est ce que l'on appelait autrefois les *affinités prédisposantes*, avant l'époque où j'en ai donné l'interprétation thermochimique.

Soit d'abord la réduction de l'acide chromique à l'état de chlorure de chrome : cette réduction est due principalement à la réaction

de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde de chrome; car, si la formation de cet oxyde

	cal
$2CrO^3 = Cr^2O^3 + O^3$, absorbe	— 5,3
Sa réaction sur l'hydracide étendu, $Cr^2O^3 + 3HCl$ ét., dégage	+18,5
La réaction totale est donc exothermique	+13,2

Aussi s'effectue-t-elle directement lorsqu'on fait bouillir l'acide chlorhydrique avec l'acide chromique (le dégagement d'oxygène pouvant d'ailleurs être remplacé par celui du chlore, en raison de la présence de l'acide chlorhydrique). L'addition de l'eau oxygénée au système fait intervenir l'énergie complémentaire qui répond à sa chaleur de décomposition : c'est-à-dire $+ 10^{cal},8 \times 3$, ou $+ 10^{cal},8 \times 5$; suivant les diverses conditions définies ci-dessus. Cette énergie additionnelle a pour effet d'abaisser la température initiale de la réaction et de l'accélérer; en vertu d'une relation très générale en chimie, bien qu'elle n'ait pas le caractère d'une loi absolue.

Venons à la réaction inverse, c'est-à-dire à la transformation de l'oxyde de chrome en chromate, en présence des alcalis :

	cal
$Cr^2O^3 + O^3$ dégage ici	+ 5,3
Cr^2O^6 étendu + 2KO étendue	+24,8
Total	+30,1

La réaction est donc aussi exothermique. Elle ne parait s'effectuer d'elle-même qu'à une température élevée; mais l'énergie complémentaire due à l'intervention de l'eau oxygénée abaisse, cette fois encore, la température initiale.

Des considérations analogues, et que le lecteur suppléera aisément, s'appliquent à la peroxydation des sels de protoxyde de fer, seuls ou en présence de l'eau oxygénée, dans une liqueur soit acide, soit alcaline. Il en est de même pour la réduction des oxydes supérieurs du manganèse dans un milieu acide et avec le concours de l'eau oxygénée, opposée à la suroxydation du protoxyde de manganèse, dans un milieu alcalin, soit par l'oxygène pur, soit avec le concours de l'eau oxygénée. Tous ces phénomènes inverses s'expliquent aisément par la thermochimie, et ils constituent de nouvelles et frappantes preuves expérimentales à l'appui du principe du travail maximum.

N° 84. — **Réactions de l'eau oxygénée sur l'acide chromique** (II); par **M. BERTHELOT.**

Rappelons d'abord comment s'exerce la réaction de l'eau oxy-

génée sur l'acide chromique. Elle peut se développer dans trois conditions différents : avec l'acide chromique pur ; en présence d'un acide minéral énergique, capable de changer l'acide chromique en oxyde de chrome; enfin en présence d'un alcali, formant un bichromate ou un chromate réputé neutre.

L'action des acides énergiques a été définie dans le précédent mémoire.

En opérant avec l'acide nitrique au lieu de l'acide sulfurique, l'effervescence est plus rapide et la décomposition accélérée.

Au contraire, les acide plus faibles, tels que l'acide acétique ou l'acide phosphorique, développent tout d'abord, avec l'acide chromique et l'eau oxygénée, une coloration violacée ou purpurine, suivant la concentration ; cette coloration est due au mélange de l'acide perchromique, isolable par agitation avec de l'éther, et d'un composé brun dont il va être question tout à l'heure. L'effervescence et le dégagement de l'oxygène ne tardent pas d'ailleurs à se manifester.

Avec des acides plus faibles encore, tels que l'acide borique ou l'acide cyanhydrique, la liqueur brunit seulement ; puis l'effervescence a lieu lentement, l'action étant à peu près la même que lorsqu'on opère sans addition d'acide étranger.

Venons à l'action directe de l'acide chromique sur l'eau oxygénée. Je l'ai observée dans trois conditions : avec l'acide pur, avec le bichromate de potasse mêlé d'une dose strictement équivalente d'acide sulfurique ; enfin avec le bichromate de potasse pur, lequel peut être assimilé à un système formé de chromate neutre et d'acide chromique.

Avec l'acide chromique pur exempt d'acide sulfurique, il est nécessaire d'employer des liqueurs extrêmement étendues et d'ajouter la solution, peu à peu et par petites gouttes, dans l'eau oxygénée. Si la liqueur est plus concentrée, il se produit aussitôt la coloration bleue de l'acide perchromique, laquelle tourne au violet ou au brun, ou même au vert, suivant la condition du mélange et la concentration : elle renferme alors de l'oxyde de chrome, précipitable par l'ammoniaque; mais, si l'on a opéré avec toutes les précautions voulues, toujours vers 10°, la liqueur brunit seulement, et elle ne renferme que des traces presque insensibles d'acide perchromique (isolable par l'éther).

Les choses se passent d'une manière analogue avec une solution de bichromate de potasse, à laquelle on a ajouté une proportion d'acide chlorhydrique ou sulfurique strictement équivalente à celle du potassium.

Mais c'est avec le bichromate pur que l'action est le plus régulière. Par exemple, ce sel étant dissous ($Cr^2O^7K = 8^{lit}$), si l'on y verse une solution d'eau oxygénée ($HO^2 = 1^{lit},50$), à équivalents égaux : $Cr^2O^7K + HO^2$, la liqueur diminue un instant de teinte, puis elle se fonce peu à peu en prenant une coloration brun intense. Au bout de peu de temps, l'effervescence commence : pendant qu'elle a lieu, la liqueur ne contient que des quantités très petites ou même nulles d'acide perchromique isolable par l'éther; ce qui montre que la coloration est due à un composé différent. Puis la liqueur s'éclaircit et reprend sa teinte initiale.

J'ai effectué cette réaction dans le calorimètre, pour en mieux suivre les phases. Dans une première expérience faite à 7°, j'ai trouvé que la température s'élevait progressivement, sans saut brusque, de telle sorte qu'au bout de quatre minutes la réaction était presque terminée. Elle avait dégagé $+10^{cal},4$; c'est sensiblement le chiffre de la décomposition de l'eau oxygénée (+10,8) d'après mes anciennes mesures, l'excès étant attribuable à une réaction inachevée.

D'après la marche du thermomètre, on peut calculer la chaleur dégagée à l'instant même du mélange : elle était seulement de $+0^{cal},1$; ce qui montre que la réaction s'est effectuée peu à peu. Dans une autre expérience, on a suivi le thermomètre jusqu'à ce que sa marche se confondit avec la vitesse du refroidissement d'un système pareil, mais constitué par l'eau pure. Il a fallu dix-neuf minutes pour atteindre ce terme, la chaleur dégagée étant de $+10^{cal},72$. La liqueur ne renfermait plus ni eau oxygénée, ni la moindre trace d'oxyde de chrome.

Non seulement le bichromate de potasse décompose ainsi l'eau oxygénée à équivalents égaux sans s'altérer lui-même; mais il détermine la décomposition d'une dose illimitée d'eau oxygénée. En effet, après que la liqueur a repris sa teinte initiale, si l'on y ajoute une nouvelle dose d'eau oxygénée, elle brunit de nouveau, puis se décolore peu à peu avec destruction totale de l'eau oxygénée; et l'on peut recommencer indéfiniment l'opération. En vingt-quatre heures, j'ai ainsi détruit par 1 équivalent de bichromate de potasse, Cr^2O^7K, 40 équivalents d'eau oxygénée HO^2, contenant vingt-six fois autant d'oxygène disponible que l'acide chromique excédant (sur le sel neutre) du bichromate. J'opérais avec de l'eau oxygénée pure, dont le titre pendant le même temps n'a varié spontanément que de $11^{gr},4$ à $11^{gr},2$ au litre. La solution de bichromate ayant repris à la fin de l'expérience sa composition initiale, sans renfermer la moindre trace d'oxyde de chrome ni d'acide

perchromique, il est clair que la décomposition peut être regardée comme illimitée. J'ajouterai qu'en opérant les mélanges avec précaution, ils peuvent ne renfermer à aucun moment d'acide perchromique.

En fait, on observe d'abord qu'il se forme un composé brun transitoire chaque fois que l'eau oxygénée est ajoutée au bichromate, composé qui disparaît à la fin : le phénomène doit donc être expliqué par la formation d'une combinaison intermédiaire entre l'eau oxygénée et l'acide chromique, combinaison qui ne tarde pas à se détruire en régénérant l'acide chromique, tandis que l'eau oxygénée disparaît en fournissant de l'eau et de l'oxygène.

C'est l'énergie tirée de ce dernier composé, lequel est exothermique, qui est consommée dans la réaction. La preuve de cette interprétation résulte d'ailleurs de la mesure de la chaleur dégagée, ainsi que je l'ai exposé plus haut : c'est la même que j'ai donnée, il y a vingt-quatre ans, pour les actions de présence et pour la fermentation. Je l'ai appliquée depuis en détail aux principales réactions de l'eau oxygénée, attribuées jusque-là à de simples actions de présence, et j'ai mis en évidence la plupart des combinaisons intermédiaires qui servent de pivot aux phénomènes. Celle qui règle l'action de l'acide chromique est plus difficile à saisir. Cependant, si l'on observe d'une part que la formation de l'acide perchromique peut être évitée, et, d'autre part, que la teinte brune temporaire des liqueurs est celle des chromates d'oxyde de chrome, on sera porté à admettre la formation momentanée d'un semblable chromate, uni, en outre, à l'eau oxygénée, tel que :

$$n\mathrm{CrO^3, Cr^2O^3 + 3HO^2}.$$

Sa formation est accompagnée nécessairement par un dégagement d'oxygène, attribuable à la fois, à l'eau oxygénée et à l'acide chromique,

$$(n+2)\mathrm{CrO^3} + 6\mathrm{HO^2} = (n\mathrm{CrO^3, Cr^2O^3} + 3\mathrm{HO^2}) + 3\mathrm{HO} + \mathrm{O^6};$$

mais l'eau oxygénée qui concourt à le former ne tarde pas à réagir sur l'oxyde chromique, comme elle le fait d'ailleurs en présence des alcalis, et elle régénère ainsi l'acide chromique

$$n\mathrm{CrO^3, Cr^2O^3} + 3\mathrm{HO^2} = (n+2)\mathrm{CrO^3} + 3\mathrm{HO}.$$

Nous revenons ainsi à l'état initial, et la continuité du phénomène est expliquée. Cette explication s'applique aussi bien au bichromate de potasse qu'à l'acide chromique pur.

Avec le chromate neutre, les phénomènes observés ne sont pas moins remarquables.

Il n'y a pas tout d'abord de changement appréciable dans la teinte ($CrO^4K = 2^{lit}$) ; mais elle se fonce légèrement au bout de dix minutes. Cependant la décomposition ne tarde pas à se manifester par l'apparition de fines bulles d'oxygène, et, au bout de vingt-quatre heures, la destruction de l'eau oxygénée, même en excès notable, est complète.

Quoi qu'il en soit, j'insiste à la fois sur le caractère illimité de la décomposition, sur la formation d'un composé intermédiaire qui en forme le pivot et sur les propriétés exothermiques de l'eau oxygénée et de la réaction totale. Ces trois conditions caractérisent la mécanique chimique des actions de présence.

N° 85. — L'eau oxygénée et l'acide chromique (III); par M. BERTHELOT.

Dans les expériences que j'ai communiquées à l'Académie sur les réactions entre l'acide chromique et l'eau oxygénée, j'ai établi que ces réactions avaient lieu même avec le bichromate de potasse, et que ce sel avait la faculté de décomposer peu à peu une dose illimitée d'eau oxygénée, en se retrouvant lui-même à la fin sans altération. J'ai attribué cette réaction illimitée à la formation d'un composé intermédiaire, sans cesse détruit et sans cesse régénéré, jusqu'à l'accomplissement de la décomposition. C'est ce composé que mes expériences nouvelles tendent à manifester.

Pour le mettre en évidence, j'ai pensé qu'il convenait d'essayer de saisir la réaction dans cet état transitoire, où le retour à l'état primitif n'est pas encore accompli. A cet effet, on peut, par exemple, mélanger la solution de bichromate de potasse ($Cr^2O^7K = 4^{lit}$) avec son volume d'une solution d'eau oxygénée ($HO^2 = 17^{gr}$ dans 1^{lit}). La liqueur se fonce aussitôt en brun intense, et une effervescence, avec dégagement d'oxygène, se développe presque aussitôt, sans qu'il apparaisse d'ailleurs trace d'acide perchromique bleu. Si l'on attendait quelque temps, la liqueur s'éclaircirait et reviendrait à son état initial, en ce qui touche le bichromate. Mais, cette fois, j'ai pris soin d'ajouter à la liqueur, aussitôt et sans aucun délai, un excès d'ammoniaque étendue. Il se forme alors un précipité jaune chamois, lequel renferme à la fois de l'eau oxygénée, du sesquioxyde de chrome et de l'acide chromique (ce dernier neutralisé en raison de la présence de l'ammoniaque) : c'est précisément le composé dont j'avais admis l'existence temporaire et qui sert de pivot à la transformation, l'eau oxygénée qu'il renferme suroxydant à mesure l'oxyde de chrome, de telle façon que ce dernier revienne en totalité à son état initial d'acide chromique. Ce précipité se dépose

assez rapidement; on décante la liqueur surnageante dès que la chose est devenue praticable; on la remplace par de l'eau distillée, et l'on répète ces lavages par décantation, dans le plus court délai possible; les excès d'ammoniaque et de chromate solubles sont ainsi éliminés rapidement.

On poursuit les lavages avec de l'eau distillée. En les exécutant, on observe que les liqueurs, incolores ou peu colorées dans les premiers moments où l'on verse une eau nouvelle sur le précipité, se recolorent promptement.

Cette régénération se produit sans cesse au cours des lavages pendant plusieurs jours, tandis que le volume du précipité diminue incessamment. Lorsqu'il a été amené à un état tel qu'il ne change plus que très lentement et ne recolore plus d'une manière appréciable les eaux de lavage, son poids est tellement réduit qu'il ne représente plus guère que le millième du poids du bichromate primitif ($0^{gr},09$ pour $7^{gr},4$, d'après pesées). L'analyse quantitative d'un tel précipité offre des difficultés très grandes; mais il est facile d'y constater qualitativement, même sous son poids réduit, l'existence simultanée de l'acide chromique, de l'oxyde de chrome et de l'eau oxygénée. Il suffit même d'y ajouter de l'acide chlorhydrique extrêmement étendu pour le dissoudre aussitôt et à froid, en développant la coloration bleue de l'acide perchromique (isolable par l'éther). Il est certain d'ailleurs que le rapport entre l'oxygène et le chrome n'est plus le même que dans le précipité primitif, puisque ce système a dégagé une certaine dose d'oxygène libre pendant sa conservation. C'est probablement là ce qui empêche l'oxyde de chrome de repasser entièrement à l'état d'acide chromique, comme il le fait dans la liqueur primitive non additionnée d'ammoniaque; ou bien encore, après cette addition, lorsque la liqueur n'est pas séparée par décantation du précipité. Un composé de même teinte, analogue ou identique, s'obtient lorsqu'on délaye à froid de l'oxyde de chrome récemment précipité dans la potasse avec addition d'eau oxygénée; dans cette condition, l'acide chromique apparaît aussitôt, conformément aux indications de M. Ad. Carnot : si l'on abandonne le mélange à lui-même, tout se dissout au bout de quelque temps, avec formation de chromate de potasse. Mais la régénération de ce sel est précédée par l'apparition d'un précipité jaunâtre qui subsiste pendant un certain temps : c'est le composé intermédiaire qui sert de pivot à la métamorphose.

En présence de l'ammoniaque, à froid, l'eau oxygénée ne détermine que très lentement la suroxydation de l'oxyde de chrome par l'eau oxygénée; bien que la réaction s'opère rapidement à

chaud. Ainsi, lorsqu'on opère à froid, l'oxyde de chrome conserve-t-il, au moins pendant un certain temps, sa teinte originaire.

Enfin, si l'on délaye de l'oxyde de chrome précipité et lavé par décantation, à froid, dans une solution de bichromate de potasse avec addition d'eau oxygénée, le précipité se colore en jaune, d'une façon analogue. En y ajoutant de la potasse, tout se dissout, et la liqueur acquiert d'abord une coloration verdâtre, d'apparence analogue à celle qui se manifeste peu à peu lorsqu'on ajoute de l'eau oxygénée pure à une dissolution de chromate de potasse neutre. Dans un cas comme dans l'autre, cette nuance spéciale disparaît à la longue, avec destruction totale de l'eau oxygénée et réapparition complète du chrome sous forme de chromate.

Toutes ces observations concourent à préciser le phénomène et à démontrer l'existence et la constitution générale du composé intermédiaire qui lui sert de pivot.

N° 86. — Sur la chaleur de formation de l'hydrogène antimonié; par MM. BERTHELOT et PETIT.

Les éléments de la famille de l'azote sont caractérisés par la propriété de former des hydrures gazeux, renfermant une fois et demie leur volume d'hydrogène, tels que l'ammoniaque et les phosphure, arséniure, antimoniure d'hydrogène : de là leur dénomination d'*éléments triatomiques* : AzH^3 ; PH^3 ; AsH^3 ; SbH^3. La chaleur de formation de ces combinaisons donne lieu à des relations remarquables. Celle de l'ammoniaque, connue autrefois fort inexactement, a été mesurée pour la première fois avec précision par M. Berthelot, dont M. Thomsen a répété plus tard les déterminations. Celles des hydrogènes phosphoré et arsenié ont été mesurées également au laboratoire du Collège de France par M. Ogier. Restait celle de l'hydrogène antimonié, mesure rendue fort difficile par l'extrême instabilité du composé et par la difficulté de l'amener à un état de transformation nettement défini.

L'hydrogène antimonié a été préparé au moyen de l'antimoniure de zinc (1 p. Sb + 2 p. Zn en poids) et de l'acide chlorhydrique. Mais le gaz dégagé ne renferme que quelques centièmes d'hydrure, mélangé avec un grand excès d'hydrogène; et il se décompose très vite spontanément, en déposant de l'antimoine. Nous l'avons dirigé, après un simple lavage à l'eau, dans une dissolution formée avec un mélange d'acide chlorhydrique et de bromure de potassium bromuré. Cette liqueur transforme l'hydrogène antimonié en bromure et acide bromhydrique, qui demeurent dissous; on mesure la chaleur dégagée.

La réaction répond à la formule :

$$SbH^3 + 8Br = SbBr^5 + 3HBr.$$

Dans l'état final, le perbromure d'antimoine demeure dissous dans un certain mélange de bromure de potassium bromuré et d'acide chlorhydrique. On réalise un état final identique, en prenant du bromure antimonieux pur, $SbBr^3$, corps dont on connaît la chaleur de formation, et en le dissolvant dans le même mélange d'acide chlorhydrique et de bromure de potassium bromuré, employé en grand excès.

Cette opération, qui équivaut à la formation du perbromure d'antimoine dissous dans le mélange précédent, a dégagé $27^{cal},5$.

Six déterminations de la chaleur de formation de l'hydrogène antimonié ont été faites par cette méthode. On en déduit la moyenne générale :

$$Sb + H^3 = SbH^3 \text{ gaz} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad -81^{cal},8$$

Il résulte de ce chiffre que la formation de l'hydrogène antimonié est fortement endothermique ; plus même que celle de l'hydrogène arsénié ($-36^{cal},7$). Cette circonstance pouvait être prévue, en raison de l'extrême instabilité du composé. Cependant ce chiffre ne dépasse guère la chaleur absorbée dans la formation d'une molécule de cyanogène ($-74^{cal},5$) ou d'acétylène ($-61^{cal},0$), qui sont plus stables.

L'origine de l'énergie ainsi accumulée dans l'hydrogène antimonié est tirée de la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'antimoniure de zinc, réaction accompagnée en fait par un dégagement de chaleur. C'est à la formation du chlorure de zinc aux dépens de l'antimoniure de zinc et de l'acide chlorhydrique que ce dégagement de chaleur, aussi bien que l'énergie emmagasinée dans la combinaison endothermique, est nécessairement due. Or, cette énergie exige le concours d'au moins 5 équivalents de zinc dont la dissolution dans l'acide chlorhydrique dégage environ $+85^{cal},5$ avec l'acide étendu, et plus avec l'acide concentré ; chiffre applicable à l'alliage, en observant que l'union de l'antimoine au zinc ne donne pas lieu à des effets thermiques bien manifestes ; et que la densité de l'alliage, d'après Gellert et Cooke, est inférieure à la moyenne des composants, absence de condensation qui répond d'ordinaire à une faible chaleur de combinaison. L'alliage $SbZn^3$ ne pourrait fournir que 52 calories environ ; ce serait donc l'alliage $SbZn^5$, formé de 2 parties d'antimoine et de 3 parties de zinc

(sinon un alliage plus riche en zinc) qui engendrerait l'hydrogène antimonié

$$SbZn^5 + 5HCl = 5ZnCl + SbH^3 + H^2.$$

Au contraire, l'alliage $SbZn^3$, d'après Cooke (1), ne fournit que de l'hydrogène pur, en décomposant l'eau bouillante; ce qui s'explique, si l'on remarque que l'énergie nécessaire à la formation de l'hydrogène antimonié n'est pas ici présente. En effet, la réaction

$$SbZn^3 + 3HO = Sb + 3ZnO + H^3$$

dégagerait environ 21 calories d'après les remarques précédentes. On explique par là la diversité des résultats obtenus avec les alliages d'antimoine dans la préparation de l'hydrogène antimonié.

Les circonstances toutes spéciales qui président à la formation de l'hydrogène antimonié, circonstances attribuées autrefois à cette condition vague que l'on appelait l'*état naissant*, s'expliquent donc d'une façon très claire par les théories thermochimiques, ainsi que l'un de nous l'a établi d'ailleurs depuis 1865, en remplaçant par des notions précises les idées confuses que l'on se faisait autrefois sur l'état naissant et les affinités prédisposantes.

Comparons les chaleurs de formation des quatre hydrures triatomiques, pris sous forme gazeuse, ainsi que les poids atomiques des éléments.

		Poids atomiques de l'élément uni à l'hydrogène.
	cal	
$Az + H^3 = AzH^3$ dégage..........	+12,2 (Berthelot)	14
$P + H^3 = PH^3$ dégage...........	+11,6 (Ogier)	31
$As + H^3 = AsH^3$ absorbe.........	−36,7 (Ogier)	75
$Sb + H^3 = SbH^3$ absorbe.........	−81,8	122

Ainsi, pour les trois derniers corps, les quantités de chaleur mises en jeu vont en décroissant à mesure que le poids atomique de l'élément uni à l'hydrogène augmente. Il y a plus, la différence entre les poids atomiques du phosphore et de l'arsenic (44) ne s'écarte guère de la différence relative à l'arsenic et à l'antimoine (47), et le décroissement des chaleurs de formation des hydrures correspondants, soit — 48,3 et — 45,1, suit à peu près la même progression. Les molécules formées par les éléments dont la masse chimique est la plus forte, dans une même série, sont à la fois les moins stables, et celles dont l'association a exigé le travail complémentaire le plus considérable. Ce sont là des relations communes aux diverses familles des combinaisons hydro-

(1) *Jahr. de Liebig*, p. 359; 1854.

génées et métalliques : chlore, brome, iode; oxygène, soufre, sélénium, tellure, ainsi que l'un de nous l'a montré il y a déjà quelque temps (1).

N° 87. — Chaleur de combustion du carbone sous ses divers états : diamant, graphite, carbone amorphe ; par MM. BERTHELOT et PETIT.

La chaleur de combustion du carbone est l'une des données fondamentales de la thermochimie; elle l'est en elle-même, et surtout parce que cette chaleur de combustion, jointe à celle de l'hydrogène, permet de calculer les chaleurs de formation des composés organiques par les éléments, d'après les principes de calcul établis par l'un de nous en 1865 (2) ; enfin elle joue un rôle essentiel dans l'évaluation de la chaleur animale.

L'existence des états allotropiques multiples du carbone, cristallisés et amorphes, complique le problème, en même temps qu'elle en augmente l'intérêt.

Nous allons donner des mesures précises de la chaleur de combustion du carbone à l'aide des méthodes nouvelles, fondées sur l'emploi de la bombe calorimétrique.

Sans nous reporter jusqu'aux premiers essais de Lavoisier et Laplace, ni jusqu'aux chiffres de Dulong, rendus inexacts par la production, non soupçonnée d'abord, d'une certaine dose d'oxyde de carbone il suffira de rappeler les expériences plus correctes de Favre et Silbermann, lesquelles ont fait foi jusqu'à ce jour et n'ont été reprises par personne, à cause de la grande difficulté de ce genre de déterminations. La formation d'une proportion d'oxyde de carbone renfermant de 2 à 35 centièmes du carbone total ; la lenteur des combustions primitives qui duraient jusqu'à quarante-huit minutes ; enfin la nécessité de pesées multiples et d'une combustion complémentaire rendent les mesures calorimétriques extrêmement pénibles et jettent sur les résultats une incertitude qu'il nous a paru nécessaire d'écarter.

Commençons par le *carbone amorphe*. Nous l'avons préparé avec du charbon de bois, convenablement divisé, et traité successivement par l'acide chlorhydrique bouillant, par l'acide fluorhydrique, par le chlore au rouge blanc, puis calciné dans le four Perrot. Sa combustion dans la bombe, au sein de l'oxygène comprimé à 25 atmosphères, s'effectue sans difficulté : elle est totale et instan-

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. **21**, p. 386, 1880.
(2) *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. **6**.

tanée. La mesure même ne dure que quatre minutes. Nous avons exécuté 6 déterminations. Elles ont donné pour 1 gramme : $8137^{cal},4$.

Cela fait pour C^2 (= 12^{gr} carbone amorphe) $+ O^4 = C^2O^4$: $+ 97^{Cal},65$.

Ce nombre est le même à pression constante et à volume constant.

Favre et Silberman ont trouvé en moyenne, pour 1 gramme, 8080^{Cal}; soit pour $C^2 = 12 : + 96^{Cal},96$.

Graphite cristallisé. — Nous avons employé du graphite cristallisé, provenant de la fonte, et dont M. Guntz avait eu l'obligeance de nous procurer 1 kilogramme. Il a été purifié par des traitements réitérés au moyen de l'acide chlorhydrique, puis lavé, séché à l'étuve et chauffé au rouge un instant au contact de l'air.

La moyenne de 7 expériences de combustion a donné 7901^{cal}.

Les écarts extrêmes s'élèvent à moins de 2 millièmes.

Soit pour C^2 (= 12 grammes graphite cristallisé) $+ O^4 = C^2O^4$: $94^{Cal},81$.

Favre et Silbermann ont trouvé en moyenne, pour 1 gramme de graphite de deux origines, 7796 et 7762 calories.

Soit pour $C^2 = 12$ grammes : $93^{Cal},55$ et $93^{Cal},14$.

L'écart s'élève, pour le nombre extrême, à près de 2 centièmes.

Diamant. — Nous attachions une grande importance à mesurer la chaleur de combustion du diamant, à cause de l'intérêt théorique qui s'attache à cette forme du carbone cristallisé, si différente des deux autres par ses caractères. Mais son prix élevé rend les essais de ce genre extrêmement coûteux. Heureusement, nous avons rencontré un négociant en diamants, M. Léopold Taub, qui, avec une grande libéralité, a bien voulu nons donner 5 grammes de diamant pour l'exécution de nos expériences. Nous devons le remercier ici de sa générosité scientifique. Nous avons pu opérer ainsi sur le diamant cristallisé (du Cap) et sur le diamant noir, non fusible, qui porte le nom de *bort*.

La moyenne de cinq expériences......... $7859^{Cal},0$

Les résultats extrêmes ne s'écartent que d'un millième. On tire de là

C^2(= 12^{gr} carbone diamant) $+ O^4 = C^2O^4$... $94^{Cal},31$

Deux expériences faites avec le bort ont donné $7860^{cal},9$.

C'est le même chiffre que pour le diamant ordinaire.

Fabre et Silbermann ont fait seulement deux combustions avec

2 grammes de diamant en tout, mêlé (chaque fois ?) avec $1^{gr},5$ de charbon : ce qui diminue beaucoup la preuve ; ils ont trouvé pour 1 gramme : 7770 et 7878. Ils ont préféré le premier chiffre, seul reproduit dans leur tableau final et qui conduit pour $C^2 = 12$ grammes à $93^{Cal},24$.

L'écart surpasse un peu un centième.

Le tableau suivant résume nos résultats :

	Chaleur moléculaire de combustion.
	Cal
Carbone amorphe	97,65
Graphite cristallisé	94,81
Diamant	94,31

Ces trois variétés fournissent donc des résultats différents : l'écart surpasse $3^{Cal},24$ ou 3 centièmes pour le carbone amorphe, il est d'un demi-centième pour le graphite : c'est la chaleur qui se dégagerait, si l'on ramenait ces deux variétés à l'état de diamant. Les valeurs anciennes adoptées jusqu'ici pour la chaleur de combustion du carbone doivent donc être augmentées dans une proportion très sensible, laquelle influe sur les calculs de la chaleur animale et accroît en même temps les chaleurs de formation de tous les composés organiques depuis leurs éléments, telles qu'elles ont été calculées jusqu'à ce jour.

N° 88. — Recherches sur la série thionique (I) ; par M. BERTHELOT.

Nul métalloïde ne fournit une variété de combinaisons oxygénées comparable à celle des acides dérivés du soufre, et spécialement aux acides de la série dite *thionique*, dans laquelle à un même poids d'oxygène sont combinés des poids de soufre multiples les uns des autres : l'étude thermochimique de ces acides offre donc un intérêt tout particulier pour la discussion des lois générales des phénomènes. J'ai déjà étudié sous ce rapport la chaleur de formation de l'acide sulfureux (1), de l'acide hydrosulfureux (2) et de l'acide persulfurique (3), et j'ai découvert récemment une méthode nouvelle qui permet de mesurer celle de presque tous les termes de la série thionique, tels que les acides hyposulfureux, trithionique, tétrathionique et pentathionique. Elle consiste à oxyder les sels des

(1) *Annales de chimie et de physique*, 8e série, t. **22**, p. 422.
(2) *Ibid.*, t. **10**, p. 389.
(3) *Ibid.*, t. **21**, p. 194.

acides thioniques, préalablement dissous, au moyen du brome dissous soit dans l'eau, soit, et mieux, dans le bromure de potassium (soit KBr = 119gr,1 dissous dans 5lit d'eau, avec addition de Br = 80gr). En opérant avec un excès de brome, par exemple avec un poids double du chiffre théoriquement nécessaire, l'oxydation du sel thionique s'effectue dans l'espace de quelques minutes, et elle change complètement l'acide en acide sulfurique, ainsi que j'ai pris soin de le vérifier par un double contrôle, à savoir : le titrage du brome consommé et la précipitation du sulfate de baryte, après destruction immédiate de l'excès de brome resté libre, à l'aide d'un agent réducteur. Cette méthode s'applique très nettement aux acides trithionique, tétrathionique et pentathionique, ainsi qu'à l'acide hyposulfureux ; mais l'oxydation de l'acide dithionique est beaucoup trop lente pour permettre d'y recourir. Voici le résumé des résultats :

ACIDE TRITHIONIQUE. — *Trithionate de potasse*, S^3O^6K. — Bel échantillon que j'avais préparé en 1855 et qui s'est parfaitement conservé.

S^3O^6H cristallisé + 4Br (diss. dans KBr très ét.) + 4HO + 2HO
= SO^4K diss. + $2SO^4H$ ét. + 4HBr ét. vers 10° a dégagé ... +74cal,7

La dissolution du trithionate dans l'eau absorbant — 6cal,6, la réaction opérée sur le sel préalablement dissous aurait dégagé + 81cal,3.

Trithionate de soude cristallisé $S^3O^6Na,3HO$. — La même réaction a dégagé + 80cal,36. La moyenne + 80cal,83 peut être adoptée.

On déduit de ces nombres, tout calcul fait :

S^3 (octaédrique) + O^5 + HO + eau = S^3O^5,HO étendu...... +105cal,4

ACIDE TÉTRATHIONIQUE. — *Tétrathionate de soude* $S^4O^6Na,2HO$, chaleur de dissolution d'un équivalent (153gr) : — 4cal,76.

1 équivalent de ce sel absorbe à froid, en quelques minutes, exactement 7 équivalents de brome, en dégageant dans 2 essais : + 130cal,8 et + 130cal,6 ; moyenne : + 130cal,7, soit pour le sel dissous + 135cal.

On tire de là la chaleur de formation de l'acide tétrathionique

S^4 (octaédrique) + O^5 + HO + eau = S^4O^5,HO étendu...... +102cal,2

ACIDE PENTATHIONIQUE. — *Pentathionate de potasse* S^5O^6K + 1,5HO. — Sel très bien cristallisé, préparé en suivant exactement les indications de M. Debus; sa composition a été vérifiée par une analyse complète. Ce sel, dissous à 9°,5 dans 100 fois son poids d'eau, a absorbé — 6cal,56 par 1 équivalent (180gr,6). Il absorbe exacte-

ment à froid, en quelques minutes, 10 équivalents de brome en dégageant (sel dissous) $+181^{cal},3$.

On tire de là la chaleur de formation de l'acide pentathionique

S^5 (octaédrique) + O^5 + HO + eau = S^5O^5,HO étendu..... $+107^{cal},9$.

Acide hyposulfureux. — *Hyposulfite de soude* S^2O^3,Na,5HO. — J'ai opéré sur une solution étendue de ce sel. Lorsqu'on la met en présence de l'eau de brome employée en excès, par exemple à dose double du nécessaire, elle en absorbe quatre équivalents (4 Br) par 1 équivalent de sel, à froid et dans l'espace de quelques minutes, et tout le soufre se trouve changé en sulfate. La réaction est cependant un peu moins rapide qu'avec le pentathionate ou le tétrathionate. Si l'on emploie exactement la dose de brome nécessaire, la réaction est ralentie et se prolonge indéfiniment.

J'ai trouvé, en opérant avec 1 partie de sel et 400 parties de la solution, à 10°, avec le sel dissous : + 75,3 + 74,5; moyenne, 74,9 ; avec le sel cristallisé : + 69,7 et 69,9 ; moyenne, + 69,8. La chaleur de dissolution à cette température ayant été trouvée $-5^{cal},3$, le dernier chiffre se trouve porté à + 75,11, et la moyenne générale est $+75^{cal},0$. Ce chiffre répond à la réaction

SO^3Na dissous + 4Br (dissous dans KBr) + 4HO + HO
= SO^4Na dissous + SO^4H étendu + 4HBr étendu.

On a dès lors pour la chaleur de formation de l'acide hyposulfureux par le

S^2 (octaédrique) + O^2 + HO + eau = S^2O^2,HO étendu....... $+40^{cal},9$

Cette chaleur de formation peut également être déduite de la chaleur de formation du tétrathionate, combinée avec la chaleur de la réaction bien connue de l'iode sur l'hyposulfite. J'ai trouvé ainsi $+38^{cal}$. La moyenne, $+39^{cal},7$ sera adoptée.

De ce nombre, il résulte, entre autres conséquences, la suivante : la décomposition de l'acide hyposulfureux en soufre solide et acide sulfureux dissous doit absorber de la chaleur, soit 38,4 — 39,7 = — 1,3. C'est, en effet, ce qu'il est facile de vérifier. C'est une confirmation de mes nombres.

En définitive, on a le tableau suivant :

		Soit pour chaque équivalent d'oxygène O = 8.
	cal	cal
S^2 + O^2 + HO + eau = S^2O^2,HO étendu.....	+ 39,2	19,6
S^2 + O^5 + HO + eau = S^2O^5,HO étendu.....	+103,4	20,68
S^3 + O^5 + HO + eau = S^3O^5,HO étendu.....	+105,4	21,08
S^4 + O^5 + HO + eau = S^4O^5,HO étendu.....	+102,2	20,44
S^5 + O^5 + HO + eau = S^5O^5,HO étendu.....	+107,9	21,48

Il résulte de ces chiffres que la chaleur de formation des quatre derniers acides est presque la même; mais il serait peut-être téméraire de les serrer de trop près pour en tirer des conclusions absolues relativement à la progression entre les chaleurs dégagées par l'accumulation successive du soufre dans cette série. La seule remarque assurée, c'est la presque identité de la chaleur dégagée par l'union d'un même poids d'oxygène avec le soufre dans ses divers composés. Cette relation s'étend d'ailleurs aux trois acides fondamentaux du soufre. On a, en effet, d'après mes mesures :

		Soit pour 100.
	cal	cal
$S + O^2 +$ eau $= SO^2$ dissous................	+ 38,4	19,2
$S + O^3 + HO +$ eau $= SO^3, HO$ dissous.......	+ 70,5	23,5
$S^2 + O^7 + HO +$ eau $= S^2O^7, HO$ dissous......	+126,6	18,1

L'acide sulfurique, le plus stable de tous, répond au maximum absolu de la chaleur dégagée, non seulement comme proportion, mais en valeur relative, sans doute à cause de la formation de ses hydrates.

La comparaison entre les chaleurs dégagées par un même poids d'oxygène, uni à un élément donné, dans la formation des composés formés en proportions multiples, donne lieu à des rapprochements intéressants (1). Par exemple, dans la formation des deux oxydes du sélénium, pour 8 grammes d'oxygène combiné, on aurait $14^{cal},2$ et $12^{cal},9$; dans celle des deux oxydes du tellure $20^{cal},3$ et $17^{cal},8$: pour les deux oxydes d'arsenic AsO^3 et AsO^5 en solutions étendues, à un même poids d'oxygène répondent $24^{cal},5$ et $22^{cal},5$.

Pour les trois degrés d'oxydation du phosphore, PO, PO^3, PO^5 (en faisant abstraction de l'eau combinée), en solution étendue, la chaleur dégagée par un même poids d'oxygène est à peu près double du soufre. En effet, à 8 grammes d'oxygène avec le phosphore répondent les valeurs $37^{cal},2$, $41^{cal},7$ et $40^{cal},5$.

Il y a donc, dans la plupart des cas, dans les acides formés en proportions multiples, proportionnalité entre la chaleur dégagée et l'oxygène combiné, loi qui serait sans doute générale si l'on pouvait rendre absolument comparables les états moléculaires des corps et leurs condensations.

Les nombres mêmes ainsi constatés dans les diverses séries sont voisins de 10, de 20 et de 40. Le multiple 50 caractérise la

(1) En faisant abstraction des combinaisons endothermiques, dont la constitution est sans doute spéciale.

formation de l'acide borique ($53^{cal},3\times3$), et de l'acide silicique ($51^{cal},8\times4$) : acides qui sont formés avec maximum de chaleur et le maximum de stabilité. Tous ces faits méritent d'être rapprochés des progressions thermiques procédant en raison inverse des poids moléculaires, que j'ai signalées dans la formation des combinaisons hydrogénées des mêmes éléments (1). Il y a dans l'ensemble de ces faits l'indice de relations numériques très générales et très importantes, marquées plus ou moins par la diversité des types et des états moléculaires des éléments et de leurs rendements.

Il serait facile de traduire ces relations dans les séries périodiques de poids atomiques, suivant lesquelles on range aujourd'hui l'ensemble des éléments chimiques ; chacun fera ce petit calcul, qui n'offre aucune difficulté.

N° 89. — Sur la série thionique (II). Action des alcalis; par M. BERTHELOT.

La détermination des chaleurs de formation des composés thioniques comporte certaines conséquences qu'il m'a paru utile de mettre en évidence par des expériences spéciales : je veux parler des transformations réciproques de ces composés sous l'influence des acides et sous l'influence des alcalis. C'est cette dernière que je vais examiner d'abord, puis j'exposerai la théorie nouvelle des combinaisons thioniques qui en résulte.

Pentathionates.— Ces sels, maintenus à l'ébullition avec un excès d'alcali, se changent, comme l'on sait, en hyposulfites (2). Or j'ai reconnu que ce changement a lieu dès la température ordinaire, et qu'il a lieu avec dégagement de chaleur : S^5O^6K($167^{gr},1$); mis dans l'eau à $11^{\circ},5$, puis, additionné d'un grand excès de soude (28NaO) étendue, a dégagé en quelques minutes $+11^{cal},0$; l'action n'était pas terminée, mais elle se prolongeait indéfiniment. Elle répond à la formule (3)

$$2(S^5O^5,KO) \text{ étendu} + 3KO \text{ étendue} = 5(S^2O^2,KO) \text{ étendu.}$$

Or cette réaction devrait dégager, d'après les données de mes expériences calorimétriques antérieures, $+24^{cal}$: j'ai trouvé, comme il vient d'être dit, $+11,0\times2=22^{cal},0$, la transformation n'étant pas complètement achevée.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. **21**, p. 386, 1889. — *Comptes rendus*, t. **108**, p. 549.

(2) FORDOS et GÉLIS (*Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. **28**, p. 455).

(3) On substitue dans cette formule la potasse à la soude, pour plus de simplicité, les chaleurs de neutralisation des deux alcalis étant les mêmes.

Cette métamorphose s'explique donc par la thermochimie. Si nous l'examinons de plus près, il est aisé de voir qu'elle est due au changement survenu dans la capacité de saturation des acides. En effet, la transformation directe de l'acide pentathionique en acide hyposulfureux

$$2(S^5O^5, HO) \text{ étendu} + 3HO = 5(S^2O^2, HO) \text{ étendu}$$

répondrait à une absorption de chaleur : $107,9 \times 2 - 39,7 \times 5 = 17^{cal},3$; tandis que l'énergie mise en jeu par la formation de 5 équivalents de sel, au lieu des 2 équivalents primitifs, dégage environ $+41^{cal},4$; ce qui fournit l'excès thermique annoncé de $+24^{cal},1$. On voit comment le principe du travail maximum trouve ici son application et fournit l'interprétation de phénomènes regardés jusque-là comme précisément empiriques : il en est ainsi toutes les fois que n'interviennent pas des phénomènes de dissociation. Nous allons retrouver les mêmes considérations pour toute la série thionique.

Tétrathionates. — Ces sels sont également changés en hyposulfites sous l'influence d'un excès d'alcali, avec production simultanée de sulfites. J'ai trouvé que cette réaction a lieu avec un dégagement de chaleur plus lent qu'avec le pentathionate de potasse. Cependant en deux minutes la chaleur dégagée par S^4O^6Na en présence de 3NaO étendue, à froid, s'est élevée à $4^{cal},5$; en douze minutes, à $+9^{cal},3$; et ce dégagement se poursuit en se ralentissant indéfiniment. La réaction constatée est la suivante :

$$2(S^4O^5NaO) \text{ ét.} + 3NaO) \text{ ét.} = 3(S^2O^2NaO \text{ ét.} + 2(SO^2NaO) \text{ ét.}$$

elle dégagerait, si elle était complète : $+36^{cal},3$.

L'énergie mise en jeu dans cette circonstance est due également à l'accroissement survenu dans la capacité de saturation du système et à la chaleur de neutralisation supplémentaire qui en résulte. En effet, le changement direct de l'acide tétrathionique en acides hyposulfureux et sulfureux dissous absorberait

$$(39^{cal},7 \times 3 + 38,4 \times 2 = 195,9) - (102,6 \times 2 = 205,2) = -9^{cal},3,$$

tandis que la formation des acides sulfureux et hyposulfureux en présence des alcalis porte la chaleur de neutralisation de

$$13,8 \times 2 = 27^{cal},6 \quad \text{à} \quad 13^{cal},8 \times 3 + 15,8 \times 2 = 73^{cal},2\ ;$$

ce qui fait un excès de $+45^{cal},6$. Telle est l'origine de l'énergie qui détermine la réaction.

Les *trithionates* sont plus stables et, dès lors, plus difficiles à

transformer par les alcalis que les sels précédents. A froid, il n'y a pas d'action immédiate; ce que j'ai vérifié par les mesures suivantes :

$$S^3O^6K + 21 NaO (1^{éq} = 2^{lit}) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + 0^{cal},05;$$

bien qu'à chaud le trithionate se change en hyposulfite, d'après Fordos et Gélis, conformément à l'équation

$$2(S^3O^5, KO)\ \text{ét.} + 3KO\ \text{ét.} = (S^2O^2KO)\ \text{ét.} + 4(SO^2, KO)\ \text{ét.}$$

Cette dernière réaction dégage, d'après le calcul, $17^{cal},9$; mais la chaleur dégagée résulte, comme dans les cas précédents, de l'excès des chaleurs de neutralisation, soit $+ 77,4 - 44,4 = + 36,0$; sur la différence des chaleurs de formation des acides eux-mêmes, soit $193,3 - 211,4 = - 18,1$. Cette dernière quantité étant négative exclut un dédoublement simple et direct.

Quelques mots maintenant sur la constitution de ces sels et sur les conséquences théoriques qui en résultent, au point de vue de la thermochimie. On peut rendre compte de la constitution des composés thioniques par une théorie nouvelle et conforme aux idées actuelles de la chimie, en les assimilant aux composés qui dérivent de l'association de plusieurs molécules acides, dont la fonction se trouve partiellement saturée par suite de la formation d'*anhydrides condensés simples ou doubles*, avec élimination d'eau. L'acide hyposulfureux et l'acide sulfureux en sont les générateurs. Le premier acide, en raison de l'existence de ses sels doubles, ne saurait avoir une formule plus simple que $S^4O^4(H^2O^2)$, ou $S^2O^2(H^2O)$ en atomes. Il engendrera en principe des anhydrides condensés $(S^4O^4)^n(H^2O^2)^{n-m}$, tels que l'acide pentathionique : $(S^4O^4)^5(H^2O^2)^2$, la diminution dans la capacité de saturation étant proportionnelle à l'eau éliminée; ce que l'expérience confirme. Au lieu d'associer cinq molécules hyposulfureuses, faisons intervenir à la fois cet acide et l'acide sulfureux ; nous aurons quatre nouveaux acides, entre lesquels figurent les composés $(S^4O^4)^3(S^2O^4)^2(H^2O^2)^2$ et $S^4O^4(S^2O^4)^4(H^2O^2)^2$: ce sont les acides tétrathionique et trithionique. Il doit en exister deux autres, tels que le composé $(S^4O^4)^4S^2O^4(H^2O^2)^2$: ce composé existe en effet, comme on peut s'en assurer, sous forme de sel de potasse cristallisé, isolable pendant la préparation du pentathionate par le procédé Debus. Ludwig l'a aussi signalé. Quatre des acides complexes prévus par la théorie ont donc été isolés, et ils possèdent la capacité de saturation et les réactions prévues. Les analogies de constitution des divers acides thioniques sont faciles à expliquer par cette théorie.

Leurs relations thermochimiques le sont également. En effet, es trois composés acides que j'ai étudiés sous ce point de vue sont tous trois formés avec dégagement de chaleur, à partir de leurs composants ; comme il convient pour des combinaisons condensées.

Penta : cal

$5(S^4O^4, 2H^2O^2) = (S^4O^4)^5(H^2O^2)^2 + 3H^2O^2$ dégage.............. +34,6

Tétra :

$3(S^4O^4, 2H^2O^2) + 2S^2O^4$ diss. $= (S^4O^4)^3(S^2O^4)^2(H^2O^2)^2 + 2H^2O^2$.. +17,0

Tri :

$S^4O^4H^2O^2 + 4S^2O^4$ diss. $= S^4O^4(S^2O^4)(H^2O^2)^2$.................. +34,8

La régénération spontanée de l'acide hyposulfureux au moyen de ces trois acides libres ne peut donc avoir lieu, je dis par *une réaction simple, totale et directe.*

Au contraire, si l'on fait intervenir un excès d'alcali, la transformation des anhydrides condensés en sels accroît la capacité de saturation : de là résulte une énergie complémentaire, que j'ai calculée plus haut et qui surpasse notablement l'absorption de chaleur produite par la transformation des acides libres. La réaction inverse, c'est-à-dire la régénération de l'acide hyposulfureux, devient par là possible, et même nécessaire, si l'on fait intervenir une température et des conditions convenables.

La théorie générale des anhydrides condensés rend donc un compte exact, à la fois chimique et thermochimique, de la constitution, des conditions de réaction et des transformations des composés thioniques. Il serait facile de montrer qu'elle s'applique également aux acides métaphosphorique et pyrophosphorique, composés condensés avec perte dans la capacité de saturation, comparés à l'acide phosphorique normal tribasique. Tous ces composés, jusqu'ici réputés isolés et exceptionnels se rattachent aux mêmes théories générales que les acides organiques.

N° 90. — Série thionique (III). Action des acides sur les hyposulfites ; par M. BERTHELOT.

L'étude de l'action des acides sur les hyposulfites jette un jour nouveau sur la constitution des sels de la série thionique. En effet, la mise en liberté de l'acide hyposulfureux déplacé par certains acides est accompagnée, d'une façon inséparable, par la décomposition même de cet acide en acide sulfureux et en soufre, décomposition dont la progression est un peu plus lente cependant et dans laquelle l'état du soufre varie suivant les circonstances, enfin l'acide sulfureux, à mesure qu'il est produit par cette décom-

position, réagit sur l'acide hyposulfureux non encore décomposé, en formant les acides condensés qui résultent de l'union de ces deux acides simples, c'est-à-dire les acides de la série thionique.

Cette troisième réaction commence immédiatement, de même que les deux autres; mais elle se développe plus lentement que la décomposition de l'acide hyposulfureux, et surtout que le déplacement de ces acides par les acides forts. Les acides thioniques dissous étant d'ailleurs dissociables peu à peu en sens inverse, en présence de l'eau, les phénomènes qui se produisent résultent d'équilibres fort complexes et progressivement développés.

Tels sont les résultats essentiels de l'étude nouvelle que j'ai faite de l'action de ces acides sur les hyposulfites, action déjà examinée par bien des observateurs, qui n'en ont pas aperçu la complexité.

Déplacement de l'acide hyposulfureux par un autre acide. — J'ai fait réagir sur l'hyposulfite dissous divers acides d'énergie inégale, tels que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfureux, l'acide acétique et l'acide borique, tous pris à l'état de solutions étendues, et j'ai cherché à définir les résultats obtenus par deux méthodes : d'une part, en mesurant la chaleur dégagée dans les premières minutes du mélange, et d'autre part, en déterminant la dose d'iode absorbable par les liqueurs, tant au premier moment qu'au bout de temps progressivement croissants jusqu'à plusieurs jours. Voici les résultats classés suivant l'ordre de l'énergie relative des acides :

1° *Acide borique.* — L'effet est sensiblement nul, et la liqueur reste incolore et transparente pendant seize jours. Ainsi l'acide borique ne déplace pas sensiblement à froid l'acide hyposulfureux.

2° *Acide acétique étendu.* — L'effet thermique est sensiblement nul au premier moment du mélange, sans que la liqueur louchisse; mais, au bout de une minute et demie environ, la liqueur louchit tout en demeurant translucide, sans que la température éprouve de variation sensible. Le louche augmente peu à peu pendant plusieurs heures, sans que la nuance blanchâtre de la liqueur se modifie. Pour mieux caractériser le phénomène, j'ai eu recours à l'action de l'iode.

En effet, la transformation intégrale de l'acide hyposulfureux en acide sulfureux et soufre devrait doubler la dose d'iode absorbée. Au contraire, la transformation intégrale d'un mélange d'acide sulfureux et d'acide hyposulfureux en acides thioniques ferait disparaître l'aptitude du mélange à absorber l'iode. Par exemple,

j'ai vérifié que des liqueurs renfermant 2 centimètres cubes de chacun des sels suivants, trithionate, tétrathionate, pentathionate, pris isolément et dissous dans 50 centimètres cubes d'eau, puis additionnés chacun d'une dose précisément équivalente d'acide chlorhydrique étendu, demeure ensuite sans action sur une trace d'iode pendant cinq minutes, dix minutes, une heure et vingt heures.

Nous montrerons tout à l'heure que l'acide hyposulfureux, mis en liberté par les acides forts, se décompose très rapidement en soufre et acide sulfureux. L'acide acétique ne le déplace pas sensiblement, d'après les données précédentes, au moins immédiatement. Cependant, il y a l'indice d'un léger partage initial, d'après la précipitation du soufre (résultant du dédoublement de l'acide hyposulfureux), et le faible accroissement dans l'absorption de l'iode pendant les premières heures du mélange. Ce léger partage me paraît dû aux mêmes causes que la légère décomposition du chlorure de sodium par l'acide acétique; décomposition réelle et que j'ai expliquée par une certaine formation d'acétate acide de soude dissous dans les liqueurs (*Mécanique chimique*, t. 2, p. 598). L'acide sulfureux ainsi produit réagit peu à peu sur l'hyposulfite, en formant des acides thioniques, et il s'établit une série de réactions lentes et progressives, qui diminue au contraire peu à peu la dose d'iode absorbable par la liqueur, comme le montrent les chiffres observés pendant seize jours consécutifs.

3° *Acide chlorhydrique.* — J'ai opéré en faisant varier les proportions relatives et la concentration. Voici les chiffres observés :

$S^2O^3Na(79^{gr} = 2^{lit}) + \frac{1}{4}HCl(36^{gr},5 = 8^{lit})$, à 11°,5.... 1er effet $+0^{cal},04$

Puis la liqueur, au bout d'une minute, louchit et la température s'abaisse en deux minutes nouvelles avec absorption de $-0^{cal},04$.

$S^2O^3Na(79^{gr} = 8^{lit}) + \frac{1}{4}HCl(1^{éq} = 8^{lit})$, à 10°,9
1er effet $-0^{cal},24$; 2e effet $-0^{cal},25$. En tout $-0^{cal},10$
Sur $-0^{cal},98$ pour HCl.

$S^2O^3Na(79^{gr} = 8^{lit}) + HCl(1^{éq} = 8^{lit})$, à 10°,8
1er effet $-0^{cal},48$; 2e effet $-0^{cal},49$. En tout $-0^{cal},97$.
$S^2O^3Na(79^{gr} = 2^{lit}) + HCl(1^{éq} = 2^{lit})$, 11°,3.

Au bout d'une minute, il se précipite du soufre blanchâtre, avec un abaissement de température répondant à une absorption de $-1^{cal},00$; la température remonte un instant avec dégagement de

$+0^{cal},08$; puis il se produit un nouvel abaissement de $-0^{cal},06$ et la réaction se poursuit lentement (1) :

$$S^2O^3Na(79^{gr}=2^{lit})+2HCl(1^{éq}=1^{lit}), \text{ à } 11°,1.$$

La liqueur, incolore un instant, louchit avec précipitation de soufre blanc et absorption de $-1^{cal},27$; le soufre blanc jaunit presque aussitôt.

Ces changements successifs deviennent moins distincts, à mesure que la température s'élève

$$S^2O^3Na(79^{gr}=2^{lit})+HCl(1^{éq}=2^{lit}), \text{ à } 18°,3$$

il se produit aussitôt une absorption de $-0^{cal},27$; soit $1^{cal},08$ pour HCl. Ces chiffres établissent l'existence de plusieurs réactions successives et presque inséparables, la décomposition de l'acide hyposulfureux étant plus lente dans les liqueurs les plus étendues et les moins riches en acide chlorhydrique.

Les chiffres obtenus par l'iode, agissant sur ces mélanges à diverses époques de leur conservation, confirment tout à fait ces phénomènes. Ils montrent que la décomposition avec formation d'acide sulfureux commence aussitôt et croît en quelques heures, jusqu'à la moitié ou même les deux tiers de l'acide hyposulfureux changé en acide sulfureux et soufre. Puis ces deux acides se combinent et le titre en iode diminue d'autant plus vite qu'il y a un plus grand excès d'hyposulfite, jusqu'à un titre fort inférieur au primitif.

4° *Acide sulfureux.* — Pour caractériser plus complètement les phénomènes, j'ai examiné la réaction de l'acide sulfureux sur l'hyposulfite de soude, toujours vers 10° à 12° :

	cal
$S^2O^3Na(79^{gr}=2^{lit})+SO^2(32^{gr}=2^{lit})$ à 11°,5 il dégage.......	+0,10
$S^2O^3Na(79^{gr}=2^{lit})+2SO^2(32^{gr}=2^{lit})$ à 11°,6................	+0,21
$S^2O^3Na(79^{gr}=2^{lit})+\frac{1}{2}SO^2(32^{gr}=2^{lit})$ à 11°,9................	+0,08

Toutes ces réactions sont exothermiques ; elles répondent à la fois à un certain partage de la base entre l'acide sulfureux et l'acide hyposulfureux et à une combinaison de ces acides pour former les composés thioniques. Aussitôt après le mélange, les liqueurs jaunissent ; puis elles déposent du soufre ; ce dépôt est surtout abondant avec un excès d'hyposulfite ; en présence d'un excès notable d'acide sulfureux, il ne se produit que des traces de

(1) Avec un acide et un sel pris en solutions concentrées, le soufre se précipite à l'état mou et huileux, en donnant lieu à une absorption de chaleur nécessairement plus forte et qui peut aller jusqu'à $-2^{cal},0$.

soufre, lesquelles semblent même se redissoudre peu à peu. J'ai suivi la marche progressive de la combinaison entre les acides sulfureux et hyposulfureux au moyen de l'iode, vers 12° : le titre varie ainsi de moitié et même des deux tiers en quelques jours.

Pour concevoir pleinement ce qui se passe dans ces conditions, il convient de se rappeler que chacun des acides thioniques se décompose en sens inverse, en reproduisant de l'acide sulfureux, du soufre et les autres acides thioniques : quoique plus lentement. Il en résulte l'impossibilité de combiner en totalité l'acide sulfureux avec l'acide hyposulfureux, même en présence d'un excès notable de ce dernier; l'acide hyposulfureux doit d'ailleurs partager la base pour mettre en liberté l'acide hyposulfureux auquel il se combine ensuite. De là des équilibres complexes où interviennent les acides sulfureux, hyposulfureux et les acides trithionique, tétrathionique, pentathionique, sans préjudice du soufre susceptible d'entrer pour son compte en réaction. Ces équilibres complexes rappellent ceux des carbures pyrogénés, avec leurs combinaisons et condensations multiples; ils obéissent à des lois analogues. Il en est de même nécessairement toutes les fois que l'on décompose un hyposulfite par un acide capable de mettre en liberté tout ou partie de l'acide hyposulfureux, celui-ci se décomposant en soufre et acide sulfureux, lequel exerce les réactions précitées et donne lieu à des systèmes d'équilibre analogues.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action de l'acide sulfurique fumant sur l'acide β.-naphtylaminesulfonique de Brœnner ($\beta_1 = \beta_2$) ; **S. FORSLING** (*D. ch. Ges.*, t. **21**, p. 3495). — En chauffant une partie d'acide β.-naphtylaminesulfonique $(\beta_1\text{-}\beta)_2$, séché à 160°, avec 3 ou 4 parties d'acide sulfurique fumant, à la température de 110°, on obtient un acide disulfoné. La séparation de ce corps s'effectue par les méthodes usuelles. A côté de cet acide disulfoné, il se forme une petite quantité d'un isomère, qui n'a pas été isolé.

L'*acide β-amidonaphtaline-disulfonique* libre, obtenu au moyen

du sel de baryum et de l'acide sulfurique, cristallise en aiguilles blanches, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Sa dissolution aqueuse étendue possède une légère fluorescence bleue.

Sel de potassium $C^{10}H^5AzH^2(SO^3K)^2 + 2H^2O$. — Ce corps cristallise en cristaux jaunes, volumineux.

Sel d'ammonium. — Il forme des cristaux rouges renfermant une molécule d'eau de cristallisation.

Sel de sodium. — Il cristallise en aiguilles blanches, très solubles dans l'eau.

Les *sels de calcium* et de *baryum* cristallisent en lamelles.

Sel de potassium acide $C^{10}H^5AzH^2{<}{}^{SO^2OK}_{SO^2OH} + H^2O$. — Ce sel, ainsi que les suivants, se séparent grâce à leur faible solubilité, lorsqu'on ajoute un acide minéral énergique à la dissolution du sel neutre.

Sel de sodium $C^{10}H^5AzH^2{<}{}^{SO^2ONa}_{SO^2OH} + 2H^2O$.

Sel d'ammonium $C^{10}H^5AzH^2{<}{}^{SO^2OAzH^4}_{SO^2OH}$.

Acide diazonaphtalinedisulfonique. — On obtient les sels de cet acide en traitant par l'alcool chargé d'acide nitreux les sels acides du corps disulfoné. Ces sels sont assez stables : ils résistent à l'alcool absolu bouillant. L'eau les décompose à l'ébullition avec dégagement d'azote.

Le *sel potassique* $C^{10}H^5 \begin{cases} Az{=}Az \\ SO^3 / \\ SO^2OK \end{cases}$ cristallise en lamelles rhombiques microscopiques, de couleur jaune. Le sel ammoniacal et le sel sodique ressemblent au précédent.

Acide β-chloronaphtaline-disulfonique. — En traitant le sel potassique ci-dessus par une dissolution bouillante de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique concentré, il se dégage de l'azote et on obtient, après neutralisation par le carbonate de potassium, le *sel potassique* $C^{10}H^5Cl{<}{}^{SO^2OK}_{SO^2OK} + 5H^2O$, que l'on sépare aisément du chlorure de potassium, grâce à la moindre solubilité de ce dernier. Le sel ainsi obtenu cristallise en aiguilles blanches. Desséché et traité par le pentachlorure de phosphore, il fournit le *sulfochlorure* correspondant $C^{10}H^5Cl(SO^2Cl)^2$.

Ce dernier cristallise en lamelles épaisses, fusibles à 124,5°, solubles dans la benzine, moins solubles dans l'éther de pétrole. Son meilleur dissolvant est le chloroforme. Distillé avec le pentachlorure

de phosphore, il se transforme en une *trichloronaphtaline* fusible à 91°. G. DE B.

Sur les acides naphtoïques; A.-G. EKSTRAND (*J. f. prakt. Ch.* [2], t. **28**, p. 139). — L'auteur prépare l'acide napthoïque par la méthode de Witt. On commence par préparer le naphtonitrile par distillation sèche du napthaline-sulfonate de sodium et du ferrocyanure de potassium. L'opération peut être faite en grand dans une sorte de poêle plate en fonte dont le couvercle, muni d'un ajutage permettant de recueillir ce qui distille, est vissé et luté.

On peut chauffer dans cet ustensile de 1 kilog à 1k,2 de mélange parfaitement sec. On obtient environ 37 0/0 du naphtaline-sulfonate de sodium en naphtonitrile brut. Les meilleures proportions sont 700 grammes de sulfonate pour 500 grammes de ferrocyanure desséché.

On soumet le produit brut lavé à l'eau à la distillation ; il passe entre 280 et 311° et se prend en une masse cristalline, fusible à 36-37°, constituant l'α-naphtonitrile à peu près pur.

Au-dessus de 311° passe un liquide huileux qui cristallise par refroidissement. Ce liquide, qui contient du soufre, mais pas d'azote, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, se scinde en deux produits : l'un en longues aiguilles incolores fondant à 111°, l'autre en lamelles fusibles à 148°. Le premier de ces corps à pour formule $C^{30}H^{20}SO$ ou $C^{30}H^{22}SO$. Il donne un dérivé bromé fondant à 182°.

L'auteur lui donne le nom d'éther *napthylènethionaphtylique* et pour constitution : $C^{10}H^7\text{-}S\text{-}C^{10}H^6\text{-}O\text{-}C^{10}H^7$.

Oxydé par l'acide chromique en solution acétique, ce corps se transforme en prismes légèrement colorés en rouge, fondant à 182°, ayant sans doute pour constitution $(C^{10}H^7)^2SO$.

Le même produit donne, sous l'influence de l'acide nitrique fumant en tube scellé à 140-150°, une substance jaune, presque insoluble dans l'alcool, et le sulfure de carbone, qui cristallise sous forme de prismes fondant à 230-231°. C'est le dérivé dinitré du sulfure de naphtyle $(C^{10}H^6.AzO^2)^2S$.

On ne sait encore si le corps que nous venons de décrire est un dérivé α ou β de la naphtaline, mais on peut s'expliquer sa présence dans la réaction. Il peut prendre naissance dans la réaction du sulfure de naphtyle et du naphtol avec dégagement d'hydrogène :

$$(C^{10}H^7)^2S + C^{10}H^7OH = C^{10}H^7\text{-}S\text{-}C^{10}H^6\text{-}O\text{-}C^{10}H^7 + H^2.$$

Or on sait que la distillation sèche du phénylsulfonate de sodium donne naissance au sulfure de phényle : il n'y a donc rien d'étonnant

à ce que le même fait se présente dans la série de la naphtaline. De plus excès de soude peut donner naissance à un naphtol.

Revenons au mélange des deux naphtonitriles. On les transforme l'un et l'autre en acide naphtoïque en chauffant à 130-140° le mélange avec de la soude caustique. On met les acides en liberté par l'acide chlorhydrique et on fait bouillir le mélange des deux acides avec de l'eau de chaux. L'α-naphtoate de calcium entre en dissolution, tandis que le β-naphtoate reste en grande partie insoluble. On peut de cette manière séparer facilement les deux acides; mais cette méthode donne surtout de l'acide α-naphtoïque.

Pour avoir en quantité de l'acide β-naphtoïque, on se procure du β-naphtaline-sulfonate de sodium, qui est un produit industriel, souillé d'un peu de disulfonate. On rectifie le produit de la calcination; le β-naphtonitrile fond aux environs de 310°; on le saponifie au digesteur et l'on étend largement après la saponification; au bout de quelque temps de repos, il se dépose de la naphtaline et diverses impuretés dont on se débarrasse par le filtre, puis on fait cristalliser. On obtient un naphtoate de sodium, qui fournit un acide fondant à 182-183° et parfaitement pur.

Dérivés de l'acide α-naphtoïque. — α-*Naphtamide*. — Ce produit prend naissance quand on fait bouillir au réfrigérant ascendant, pendant six à huit heures, un mélange de naphtonitrile et de potasse alcoolique. Elle fond à 203°.

α-*Naphtonitrile monochloré*. — On dissout dans le sulfure de carbone l'α-naphtonitrile, on y ajoute un peu d'iode et on fait passer un courant de chlore dans le mélange jusqu'à saturation. Le produit qui prend naissance fond, après cristallisation dans l'alcool, en grandes aiguilles jaunes fusibles à 145°. L'*amide* correspondante fond à 239°.

L'*acide monochloro-α-naphtoïque* prend naissance quand on chauffe son nitrile en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique fumant. Il fond à 245°. Son *sel de calcium* cristallise en aiguilles incolores contenant $2H^2O$.

Son *éther éthylique* prend naissance quand on chauffe son sel d'argent avec de l'iodure d'éthyle en tube scellé au bain-marie. Il forme des tables quadratiques fusibles à 42°.

La constitution de cet acide est la suivante :

CO^2H

Cl

Effectivement si l'on transforme l'acide *amido-α-naphtoïque* fondant à 211°, dont la constitution est connue, en acide chloré par la méthode de Sandmeyer (chlorure cuivreux en solution acide), on obtient l'acide chloronaphtoïque en question.

Acide monochlor-α-naphtoïque fondant à 167°. — L'acide amido-α-naphtoïque de constitution (1,1'), que l'on a autrefois nommé acide *périamido-α-naphtoïque*, est dissous dans la quantité calculée de soude et traité par la quantité équivalente de nitrite de potassium ; on laisse ensuite tomber goutte à goutte la solution dans l'acide chlorhydrique fortement refroidi. Le corps ainsi obtenu est ensuite traité par la méthode de Sandmeyer. On obtient ainsi un acide chloré qui fond à 167°.

Son *sel de calcium* est soluble dans 40 parties d'eau et retient $2H^2O$ de cristallisation. L'éther éthylique de cet acide forme de longues aiguilles incolores, fusibles à 50°. Sa constitution est la suivante :

Cl CO²H

Acide dichloro-α-naphtoïque fondant à 186°. — On dissout dans l'acide acétique l'acide précédent, on y ajoute un peu d'iode et on fait passer dans la solution un courant de chlore jusqu'à saturation : la solution abandonne au bout de quelque temps des houppes très solubles dans l'alcool et fondant à 186-187°.

Le *sel de calcium* contient $2H^2O$. L'éther éthylique, qui prend naissance quand on traite le sel d'argent par l'iodure d'éthyle, est en fines aiguilles fondant à 61°. Cet acide a la constitution suivante :

Cl CO²H

Cl

Pour le démontrer on transforme l'acide monochloro-α-naphtoïque en dérivé nitré ; ce dérivé chloronitré a son groupe AzO^2 en position para relativement au chlore, ce qui résulte d'expériences antérieures ; ce composé est réduit en liqueur chlorhydrique et se trouve transformé en un acide dichloré, dont l'éther éthylique fond à 61°. Il est donc identique avec l'acide fondant à 186°. Cet acide a donc la constitution indiquée.

Acide trichloro-α-naphtoïque, fusible à 164°. — Dans la chloru-

ration de l'acide naphtoïque, l'eau mère acétique qui a laissé déposer l'acide chloré (1,4') est saturée de chlore à chaud ; quand on ajoute de l'eau, il se produit un précipité floconneux qui peut cristalliser dans l'eau bouillante et fond à 163-164°.

Acide monobromo-α-naphtoïque, fusible à 246°. — Cet acide se produit par bromuration directe ; il a pour constitution (1,4') ; son éther éthylique cristallise en tables incolores fusibles à 48-49°.

Acide mononitro-α-naphtoïque fondant à 215°. — Cet acide est obtenu en même temps qu'un isomère, quand on traite par un excès d'acide nitrique fumant une solution acétique d'acide α-naphtoïque. On le sépare par cristallisation dans l'alcool bouillant. L'acide en question reste dans les eaux mères ; il est presque insoluble dans l'eau. Son éther éthylique fond à 68-69°.

Son sel de sodium est très soluble et cristallise en tables jaunes ; le sel de calcium contient $3H^2O$; le sel de baryum $6H^2O$; le sel de plomb H^2O.

On transforme facilement cet acide en dérivé amidé correspondant à l'aide du sulfate ferreux. Le sel de calcium de cet acide contient 9,5 H^2O ; son chlorhydrate est peu soluble dans l'eau.

Naphtostyrile. — Quand on traite par l'eau bouillante l'acide amido-naphtoïque, il cristallise par refroidissement un corps qui, après une nouvelle cristallisation dans l'alcool, se présente sous forme d'aiguilles vertes, fusibles à 180-181°. Ce corps est un anhydride interne de l'acide en question :

$$C^{10}H^6\left\langle\begin{array}{l}AzH\\ \,|\\ CO\end{array}\right. .$$

L'auteur propose pour ce corps et par suite pour l'acide mononitré fondant à 215°, qui lui a donné naissance, les formules de constitution :

AzH—CO   AzO² CO H

Acétonaphtostyrile. — Ce produit prend naissance par l'action de l'anhydride acétique sur le précédent. Il fond à 125°.

Benzoylnaphtostyrile. — Il fond à 170°.

α-*Naphtoylnaphtostyrile.* — Ce corps prend naissance quand on fait réagir le chlorure d'α-naphtoyle sur le naphtostyrile : il fond à 150°.

β-*Naphtoylnaphtostyrile.* — Il fond à 197-198°.

Acide chloronitro-α-naphtoïque fondant à 224-225°. — Il prend naissance par nitration de l'acide chloré fondant à 245°. Sa constitution est représentée par le schéma :

AzO² CO²H

Cl

Son éther éthylique fond à 121°. Il donne un monochloronaphtostyrile par réduction et déshydratation.

Acide bromonitro-α-naphtoïque fondant à 260°. — Cet acide, de constitution analogue à celle du précédent, prend aussi naissance d'une manière analogue. Il donne un *bromo-naphtostyrile* fondant à 257°.

L'acide nitro-α-naphtoïque, quand on le chauffe en tube scellé à 140-150° avec de l'acide chlorhydrique fumant, se transforme en *dichloronaphtostyrile* fondant à 264-265°. L'acide bromhydrique donne dans les mêmes conditions un produit analogue fondant à 265°.

Acétodibromonaphtostyrile. — Il fond à 185°.

Nitronaphtostyrile fondant à 200°. — Ce corps prend naissance par nitration directe ; le dérivé amidé correspondant fond à 239-240°. La réaction de Sandmeyer, qui le transforme en un dérivé chloré déjà décrit, fixe sa constitution :

AzH—CO

AzO²

Dinitronaphtostyrile. — Ce corps prend naissance quand on traite le précédent par de l'acide nitrique de densité 1,41 à l'ébullition. Il fond à 190°.

Naphtostyrilequinone. — Si l'on oxyde par l'acide chromique une solution acétique de naphtostyrile, on obtient une combinaison en longues aiguilles rouges fondant à 278°, ayant l'une des constitutions :

AzH—CO ou AzH—CO

O O O O

Cette quinone est aisément transformée par l'orthotolylènediamine en une quinoxaline fondant à 290°.

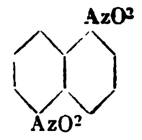
Enfin la quinone donne un dérivé nitré, qui fond à 285°.

L. BV.

Sur l'acide naphtoïque (II); **A.-G. EKSTRAND** [*J. f. prakt* (2) t., **38**, p. 241]. — *Acide mono-nitro-α-naphtoïque fondant à* 239° — Cet acide est moins soluble dans l'alcool que son isomère, qui prend naissance en même temps que lui. Il est assez soluble dans l'acide acétique, la benzine et l'alcool chauds, mais il s'en précipite presque entièrement par refroidissement. Il forme des flocons volumineux formés de fines petites aiguilles. Il donne un éther éthylique en longues aiguilles incolores fondant à 92-93°.

Son sel de sodium est très soluble dans l'eau et cristallise avec 5 molécules d'eau ; le sel de calcium cristallise avec $2H^2O$, le sel de baryum avec 3,5.

L'éther méthylique de cet acide fond à 109-110°, l'éther isopropylique à 101°,5. Son nitrile, obtenu par Grœff par nitration directe, fond à 205°. L'auteur propose pour cet acide la formule de constitution :



Acide amido-α-naphtoïque fondant à 211-212°. — On réduit l'acide précédent en liqueur ammoniacale par le sulfate ferreux. On filtre pour le débarrasser des hydrates de fer et l'on acidule la solution filtrée par de l'acide acétique. Celui-ci précipite le nouvel acide qui, après cristallisation dans l'alcool, fond à 211-212°. Son sel de calcium cristallise avec 3 molécules d'eau. Quand on le traite par l'anhydride acétique bouillant, on obtient un dérivé acétylé fondant à 280°.

L'acide amidé donne avec les acides minéraux de véritables sels; le chlorhydrate fond à 290°, le sulfate et le nitrate se décomposent avant de fondre.

Action du chlore sur l'acide amido-α-naphtoïque. Acide dichloronaphtoquinone-α-carbonique. — Quand on fait passer un courant de chlore dans une solution acétique chaude d'acide amidonaphtoïque, additionné d'un peu d'iode, il se précipite une poudre cristalline fondant à 290°. Après plusieurs cristallisations, on

obtient des aiguilles ressemblant à de l'acide chromique, qui se décomposent vers 200°.

Acide monochloroxynaphtoquinonecarbonique. — Cet acide, qui se produit en même temps que le précédent, est en aiguilles jaune orangé fondant à 246°.

Acide nitrochloro-α-naphtoïque fondant à 227°. — On traite par l'acide nitrique fumant l'acide *périchloro-α-naphtoïque* (1,1'), on obtient un acide fondant à 226-227° et donnant un éther éthylique fondant à 84°.

Acide chloramido-α-naphtoïque. — Cet acide prend naissance par réduction du premier à l'aide du sulfate ferreux. Il commence à fondre à 210° et n'est complètement fondu qu'à 285°.

L'acide dichloronitro-α-naphtoïque se prépare en traitant l'acide dichloro (1,4) α-naphtoïque par l'acide nitrique fumant. Il fond à 165°.

Quand on ajoute l'acide α-naphtoïque par petites portions dans l'acide nitrique fumant en refroidissant, on obtient un acide dinitré qui fond à 265° et qui est quelque peu soluble dans l'eau bouillante.

Son éther éthylique est en fines aiguilles fondant à 149°. Son sel de sodium contient $2H^2O$, le sel de baryum 2,5 H^2O.

Acide diazinenaphtoïque. — Si l'on sature d'hydrogène sulfuré la solution ammoniacale de l'acide précédent, il se produit une coloration violette intense, qui disparaît par un excès. On obtient finalement un corps que l'auteur représente par la constitution :

$$S \begin{cases} \begin{matrix} Az \\ Az \end{matrix} > C^{10}H^5\text{-}CO^2H \\ \begin{matrix} Az \\ Az \end{matrix} > C^{10}H^5\text{-}CO^2H. \\ \begin{matrix} Az \\ Az \end{matrix} > C^{10}H^5\text{-}CO^2H \end{cases}$$

Diamidonaphtaline. — On réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique l'acide dinitro-α-naphtoïque ; on obtient une diamine fondant à 280°. La comparaison de cette substance avec celles qui sont déjà connues porte à considérer l'acide dinitro-α-naphtoïque comme étant :

CO²H

AzO² AzO²

Acide dinitro-α-naphtoïque fondant à 218°. — Cet acide est moins soluble dans l'alcool que celui qui vient d'être décrit et prend naissance dans les mêmes conditions. Son éther éthylique fond à 129°. Son sel de calcium contient $7H^2O$.

Quand on le réduit il donne un *naphtostyrile*; on doit donc le représenter par la formule :

$$\begin{array}{cc} AzO^2 & CO^2H \\ & \\ AzO^2 & \end{array}$$

Acide dinitro-α-naphtoïque fondant à 215°. — Cet acide donne un éther éthylique fondant à 137°, beaucoup moins soluble dans l'alcool que les éthers des autres acides.

Acide nitro-amido-α-naphtoïque. — Il prend naissance par réduction incomplète de l'acide précédent. Il fond à 110° ; la réduction complète le transforme en acide diamidé fondant à 250°.

Acide trinitro-α-naphtoïque. — Cet acide, qui fond à 213°, est le plus nitré que l'on puisse préparer avec l'acide α-naphtoïque. On l'obtient en ajoutant peu à peu à cet acide un mélange refroidi d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant. Son *éther éthylique* fond à 131°. On obtient en même temps de la *trinitro-naphtaline* fondant à 212-213°.

Quand on traite l'acide dinitro-α-naphtoïque par le mélange nitrant chaud, on obtient un acide trinitré fondant à 236°, dont l'éther éthylique fond à 191°. Il se forme en même temps un autre acide trinitré fondant à 293°, dont l'*éther éthylique* fond à 150°.

L'auteur a préparé une *nitro-α-naphtamide* fondant à 265°.

Acide oxy-α-naphtoïque fondant à 169°. — Cet acide est obtenu en traitant l'acide périamido-α-naphtoïque par l'acide nitreux.

Il donne une *lactone* qui fond à 108°. Cette *naphtolactone*

$$\begin{array}{c} O — CO \end{array}$$

donne un dérivé monochloré fondant à 184-185°, un dérivé monobromé fondant à 192°, un dérivé mononitré fondant à 242°.

L'acide, régénéré de ce dernier corps, a le même point de fusion que sa lactone. Son sel de calcium contient 5 1/2 H^2O. L. BV.

Sur un méthylfurfurol et l'acide méthylpyromucique correspondant; A.-B. HILL (*D. ch. G.*, t. 22, p. 607). — L'auteur a repris l'étude des produits de distillation

sèche du bois à température peu élevée. En fractionnant un grand nombre de fois les parties inférieures à 205°, il a pu isoler, indépendamment de la portion 160-165° qui renferme le furfurol, une autre portion passant entre 180° et 190°. C'est une huile qui présente les propriétés générales des aldéhydes. On peut ainsi la purifier en passant par la combinaison bisulfitique, et on obtient de cette façon un corps bouillant à 186°,5-187° sous la pression de 756mm. Par oxydation, elle fournit un acide de formule $C^6H^6O^3$, fusible à 108-109° et présentant une solubilité plus grande que l'acide pyromucique dans l'eau, la benzine et le chloroforme. Le sel d'argent est peu soluble dans l'eau et se décompose par une longue ébullition avec elle ; toutefois on peut l'y faire cristalliser.

L'eau de brome ne semble pas donner avec l'acide méthylpyromucique un acide correspondant à l'acide mucobromique, mais le brome sec fournit des produits de substitution cristallisés.

Le méthylfurfurol se combine à l'ammoniaque en donnant un corps cristallisé de formule $(C^6H^6O)^3Az^2$ qui fond à 86-87°.

Il se combine de même aux phénols (résorcine, pyrogallol), en donnant des matières colorantes, ainsi qu'à la phénylhydrazine, mais l'hydrazone correspondante est liquide. O. S. P.

Sur la combinaison glycocollique de l'acide α-thiophénique (acide α-thiophénurique) et sa formation dans l'organisme; M. JAFFÉ et **H. LÉVY** (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3458). — L'acide α-thiophénique s'élimine de l'organisme sous forme d'une combinaison glycocollique, l'acide α-thiophénurique, tout comme l'acide benzoïque. L'acide β-thiophénique n'a pas donné de résultats analogues.

L'acide α-thiophénique se prépare dans l'oxydation de l'acétothiénone par le permanganate de potassium; il cristallise en lamelles incolores, fondant à 128° et ressemblant beaucoup à l'acide benzoïque. Il n'est nullement vénéneux ; on a pu donner par jour jusqu'à deux grammes de son sel de sodium à un lapin, en injection sous-cutanée. On obtient aisément la combinaison glycocollique en agitant avec de l'éther la solution de l'urine préalablement acidifiée.

L'acide α-thiophénurique cristallise dans l'eau bouillante en prismes incolores, ressemblant beaucoup à l'acide hippurique. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante ainsi que dans l'alcool ; à l'état de pureté, il est peu soluble dans l'éther. Il fond à 171-172°.

La baryte à l'ébullition le dédouble en glycocolle et acide thiophénique:

$$C^7H^7AzSO^3 + H^2O = C^5H^4SO^2 + C^2H^5AzO^2.$$

Son sel d'argent est anhydre et peu soluble à froid. Son sel de baryum cristallise avec deux molécules d'eau; il est très soluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool. L. BV.

Transformation du furfurol dans l'organisme des poules; M. JAFFÉ et R. COHN (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3461). — Quand on injecte du furfurol à des mammifères tels que des chiens ou des lapins, ils l'éliminent sous forme d'une combinaison glycocollique de l'acide pyromucique, nommée *acide pyromycurique*.

Il se forme en même temps une combinaison acide, l'acide furfuracylique, qui prend naissance suivant l'équation

$$C^4H^4O\text{-}COH + CH^3\text{-}CO^2H = H^2O + C^4H^4O\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2H.$$

Le furfurol a été également donné à des poules, soit par le tube digestif, soit par des injections sous-cutanées; on recueille les excréments, on les sèche au bain-marie et on les épuise à l'alcool bouillant; on filtre ce dissolvant et on l'évapore; on obtient une matière résineuse, qu'on reprend par l'acide sulfurique étendu et qu'on agite avec de l'éther. Les liquides acides ne contiennent que des matières basiques en petite quantité, la solution éthérée contenant les produits cherchés.

On trouve dans l'extrait éthéré de l'acide pyromucique fondant à 132° et se sublimant à une température un peu plus élevée, et un acide de formule $C^{15}H^{16}Az^2O^6$ susceptible de se dédoubler en acide pyromucique et une base nouvelle de formule $C^5H^{12}Az^2O^2$, que les auteurs nomment *ornithine*.

Cet acide est obtenu de sa solution éthérée sous la forme d'un sirop, qu'on purifie par le noir animal et un traitement à l'acétate de plomb. Il cristallise de sa solution alcoolique en fines aiguilles incolores ou en courts prismes, plus solubles dans l'eau bouillante que dans l'eau froide. Il fond à 186° et se charbonne à une température plus élevée en répandant une odeur d'acroléine.

L'acide chlorhydrique concentré, de même que la baryte, le dédoublent en acide pyromucique et *ornithine*. L. BV.

Transformation des dérivés du pyrrol en dérivés correspondants de l'indol; M. DENNSTEDT (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3429). — Si l'on fait passer un courant d'acide chlor.

hydrique sec dans une solution éthérée de pyrrol ou diisopropylpyrrol, on obtient respectivement des combinaisons ayant pour formules $(C^4H^5Az)^3HCl$ et $(C^7H^{11}Az)^2HCl$. Les études que l'auteur a entreprises pour élucider la constitution de ces nouvelles bases l'ont conduit à leur donner les formules de constitution et les noms suivants :

$$(C^4H^5Az)^3 = \underbrace{\begin{matrix} CH = & CH - CH = & CH - CH = & CH \\ CH = & CH - CH = & CH - CH = & CH \\ AzH & AzH & AzH \end{matrix}}_{\text{Tripyrrol.}}$$

$$(C^7H^{11}Az)^2 = \underbrace{\begin{matrix} C^3H^7\text{-}C = & CH - CH = & C\text{-}C^3H^7 \\ CH = & CH - CH = & CH \\ AzH & AzH \end{matrix}}_{\text{Diisopropyldipyrrol.}}$$

Si l'on décompose par l'acide sulfurique étendu la solution aqueuse de chlorhydrate de diisopropyldipyrrol, et qu'on abandonne le mélange pendant quelque temps à la température ordinaire, il ne tarde pas à se troubler et à laisser déposer une huile résineuse de couleur foncée. Si l'on fait passer dans la masse un rapide courant de vapeur d'eau, il passe une huile claire qui ne tarde pas à cristalliser.

Cette substance est difficilement volatile avec la vapeur d'eau; quand on la distille une seconde fois pour la purifier, elle cristallise dans le tube du réfrigérant. Le corps à l'état de pureté constitue de longues aiguilles blanches fondant à 65°, bouillant avec une légère décomposition à 295-300°. La réaction produite par l'acide sulfurique est la suivante :

$$(C^7H^{11}Az)^2 = AzH^3 + C^{14}H^{19}Az.$$

La nouvelle substance ne présente plus les propriétés des corps de la série pyrrolique, mais bien celles des indols. L'auteur compare sa formation à celle du méthylkétol en partant de l'acétonephénylhydrazine et le représente par le schéma suivant :

$$\begin{matrix} C^3H^7\text{-}C = & CH - CH = & C\text{-}C^3H^7 \\ CH = & CH - CH = & CH \\ AzH & AzH \end{matrix} = AzH^3 + \underbrace{\begin{matrix} & CH & & \\ C^3H^7\text{-}C & & C & C\text{-}C^3H^7 \\ HC & & C & CH \\ & CH & & AzH \end{matrix}}_{\text{Diisopropylindol.}}$$

β-Paradiisopropylindol. Il donne un picrate fondant à 115°.

La potasse fondue le transforme en un acide indolcarbonique qui ne fond pas quand on le chauffe lentement, mais qui fond quand on le porte brusquement à la température de 240°. L'acide nitreux donne la réaction de Liebermann.

L'aldéhyde benzoïque, l'aldéhyde métanitrobenzoïque donnent avec ce corps des produits de condensation fondant à 162-165° et 185°. L'anhydride phtalique s'y combine également en fournissant une masse solide rouge foncé.

L'anhydride acétique se combine également au diisopropylindol quand on chauffe au réfrigérant ascendant un mélange des deux corps et d'acétate de sodium. Le dérivé acétylé ainsi obtenu fond à 185-186°.

L'iodure de méthyle, chauffé en tube scellé avec le même corps, donne lieu à une réaction particulièrement intéressante. Elle le convertit en une *diisopropylméthyldihydroquinoléine* qui est huileuse et bout à 298-300° en se décomposant partiellement.

Action de l'acide sulfurique étendu sur le chlorhydrate de l'α-méthylpyrrol bouillant à 147-148°. — On obtient, en opérant comme avec l'isopropylpyrrol, une huile distillant vers 275°, cristallisant et donnant un picrate fondant vers 155°.

Le β-méthylpyrrol bouillant à 142-143° donne une huile bouillant à 270°, cristallisant dans un mélange réfrigérant et fournissant un picrate qui fond à 149°. L. BV.

Sur quelques indols; L. WOLFF (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3360). — De même que l'aniline réagit sur l'acide β-bromolévulique pour donner le Pr 2.3 diméthylindol (*Bull.*, t. **49**, p. 1037), avec la p.-toluidine, on a le *B_3-Pr 2.3-triméthylindol* que l'on purifie en le distillant dans un courant de vapeur et le faisant cristalliser dans l'alcool. Il fond à 121°,5 et bout à 297°. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique, et l'eau le précipite inaltéré. Il ne colore pas le bois de sapin; mais s'altère assez rapidement; son picrate fond à 189°.

Si à une solution acétique de triméthylindol on ajoute la quantité théorique de nitrite de sodium, on obtient le *nitrosotriméthylindol*. Il cristallise en aiguilles jaune d'or, fusibles à 73°, qui, par réduction, reproduisent le triméthylindol.

Avec l'acide bromolévulique et l'o.-toluidine on obtient de même le *B_1-Pr. 2.3-triméthylindol*, qui fond à 79° et bout à 283°; son picrate fond à 152°.

De même, avec l'éthylaniline, il se fait le *Pr. 1.2.-3éthyl-diméthylindol*, mais en petite quantité. Il se présente sous forme d'une huile

bouillant de 280° à 282° et se colorant rapidement en rouge. Son picrate fond à 105°.

La β-napthtylamine fournit dans les mêmes conditions le *Pr. 2.3-diméthyl-β-naphtindol.* — Il cristallise dans l'alcool en tables incolores fusibles à 132°, qui se colorent à l'air en rouge-violet. Il bout au delà de 360° et donne un picrate fusible à 175°. Ce composé est donc simplement isomère de celui décrit par Steche (*Lieb. Ann.*, t. **242**, p. 369), et du reste on peut exprimer leur isomérie par les deux formules

AzH — CCH^3 = $C.CH^3$ et CH^3C = CCH^3 — AzH

sans que l'on puisse jusqu'ici décider entre elles.

Avec l'α-naphtylamine on obtient le *Pr. 2.3-diméthyl-α-naphtindol* fusible à 150°. Le chlorure ferrique le colore en rouge-cerise, tandis que le bichromate le transforme à chaud en une couleur bleue.

O. S. P.

Action de l'anhydride acétique sur l'acide α-indolcarbonique; C. ZATTI (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 661). — En traitant l'indol par l'anhydride acétique, Bæyer a obtenu (*Bull.*, t. **24**, p. 293), indépendamment de l'acétylindol $C^4H^4Az(C^2H^3O)$ fusible à 182°, un corps plus soluble dans la benzine et dont le point de fusion est 146°.

En répétant ces expériences avec l'acide α-indolcarbonique à haute température, l'auteur a obtenu des acétylindols différents.

L'action de l'anhydride acétique à l'ébullition sur l'acide α-indolcarbonique donne, comme l'a déjà montré l'auteur (*Bull.*, t. **50**, p. 715), un anhydride interne de formule $C^8H^5\left\langle\begin{matrix}CO\\ |\\ Az\end{matrix}\right.$ ou mieux $C^8H^5\left\langle\begin{matrix}CO\text{-}Az\\ Az\text{-}CO\end{matrix}\right\rangle C^8H^5$; à 220°, au contraire, il se forme un acétylindol fusible à 188-190° sublimable sans décomposition, que l'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante ou la benzine; son picrate fond à 183°. Il fournit une oxime cristallisée en aiguilles blanches, fusible à 145°. Oxydé par la potasse en fusion, il donne l'acide β-indolcarbonique, ce qui montre que c'est le β-acétylindol

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C(C^2H^3O)\\ \quad\searrow CH\\ AzH\end{matrix}\right. ,$$

tandis que le corps de Baeyer doit être le dérivé α.

Dans les eaux mères de cristallisation du corps précédent, il reste une substance que l'on peut précipiter de sa solution benzénique par le pétrole. Elle fond à 147° et se sublime facilement. C'est le β.-Az.-diacétylindol, qui, bouilli avec une solution aqueuse de potasse, fournit le β-acétylindol. O. S. P.

Sur quelques indols substitués; BRUNO TRENKLER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **248**, p. 106 à 113). — Ces dérivés ont été obtenus suivant la méthode de Fischer en fondant les phénylhydrazides de diverses aldéhydes et acétones avec du chlorure de zinc (t. **47**, p. 444).

Pr.-3-isopropylindol $C^{11}H^{13}Az$. — La valérolhydrazide s'échauffe au contact du chlorure de zinc et la réaction s'achève à 180°. L'isopropylindol formé est enlevé par un courant de vapeur d'eau. C'est une huile jaunâtre qui distille à 244° sous une pression ordinaire; elle se prend à la longue en une masse cristalline. Elle est peu soluble dans l'eau bouillante, facilement soluble dans les autres véhicules neutres. Elle colore le bois de pin en bleu-violet en présence de l'acide chlorhydrique. Sa combinaison picrique cristallise dans l'alcool en fines aiguilles rouges, fusibles à 98-99°. Chauffée à 120° avec l'iodure de méthyle, elle donne un dérivé quinolique. Chauffée avec de la poudre de zinc et de l'acide chlorhydrique, elle est convertie en *hydro-isopropylindol* $C^{11}H^{15}Az$, huile jaune distillant vers 260°, volatile avec la vapeur d'eau, soluble dans les acides étendus. Elle colore le bois de pin en jaune.

Pr.-3-pentylindol $C^{13}H^{17}Az$. — On l'obtient à l'aide de l'*œnanthol phénylhydrazide*. Il distille à 275-280° sous une pression de 190 millimètres; à 345-347° sous la pression ordinaire (753 millimètres); il est très peu volatil avec la vapeur d'eau. Il donne un picrate en fines aiguilles rouges.

La méthylbenzylacétone et la dibenzylacétone qu'on obtient facilement ensemble en distillant un mélange d'acétate et de phénylacétate de baryum conduisent au méthylphénylindol et au benzylphénylindol en passant par leurs hydrides. La *méthylbenzylacétonhydrazide* cristallise dans la ligroïne chaude en lamelles ou en aiguilles fusibles à 85°. La *dibenzylacétonhydrazide* fond à 120° et cristallise en lamelles dans l'alcool bouillant. Pour convertir ces hydrazides dans les indols correspondants, on les a chauffées au bain-marie avec de l'alcool chlorhydrique.

Pr.-2,3-méthylphénylindol $C^{15}H^{13}Az$. — Elle cristallise dans la ligroïne chaude en prismes obliques, bien formés, et fond à 59-

60°. Comme les autres indols substitués dans les positions Pr.-2.3, il ne donne pas de réactions avec le bois de pin. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine; soluble à froid dans SO^4H^2 et à chaud dans HCl concentré. Il n'est pas volatil avec la vapeur d'eau. Il donne un dérivé nitrosé et un picrate en fines aiguilles rouges qui fondent à 141°.

Pr.-2.3-benzylphénylindol $C^{21}H^{20}Az^2$. — Il cristallise dans la ligroïne en prismes hexagonaux, fusibles à 100-101°, solubles dans l'alcool, etc. Son picrate n'a pas été obtenu cristallisé. ED. W.

Dérivés du Pr.-1-méthylindol; HAR.-G. COLMAN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **248**, p. 114 à 122). — Le méthylindol est converti par les hypochlorites et hypobromites en dérivés halogénés que la potasse alcoolique transforme en méthypseudoiseline. C'est ce qu'ont fait voir MM. Ern. Fischer et Hess (*Bull.*, t. **42**, p. 513), laissant incertaine la compétence du dérivé halogéné: $C^9H^9Br^2AzO$ ou $C^9H^7Br^2AzO$. C'est cette dernière formule qui lui revient d'après les analyses de l'auteur.

Le *dibromométhylindol* $C^6H^4{<}{}^{CBr^2}_{Az.CH^3}{>}CO$ fond à 204°, comme l'ont indiqué MM. Ern. Fischer et Hess, mais il se décompose si on le maintient en fusion. L'eau bouillante le convertit en méthylpseudo-isatine. Dissous dans l'acide sulfurique et agité avec de la benzine thiophénique, il donne une coloration brune qui vire bientôt au bleu foncé. Le *dichlorométhyloxindol* $C^9H^7Cl^2AzO$, obtenu en traitant l'acide méthylindolcarbonique dissous dans un peu de soude par l'hypochlorite de sodium, cristallise dans l'alcool en fines aiguilles fusibles à 145-147°, solubles dans l'alcool chaud et dans l'acétone, peu solubles dans l'éther.

La méthylpseudo-isatine, décrite par MM. Fischer et Hess, s'obtient facilement par l'action de l'eau sur les dérivés halogénés ci-dessus. Sa solution aqueuse donne le chlorhydrate de phénylhydrazine et l'acétate de sodium, une *hydrazide* soluble dans l'alcool bouillant et dans la benzine, et cristallisable en petites aiguilles jaunes, qui fondent à 145-146°. On obtient la même hydrazide $C^9H^7AzO.Az^2HC^6H^5$ par l'addition de chlorhydrate de phénylhydrazine à la solution alcoolique du dibromométhyloxindol.

La *méthylpseudo-isatinoxime* $C^9H^7AzO(AzOH)$, formée par l'action de l'hydroxylamine sur la méthylopseudo-isaline, cristallise dans l'eau bouillante en agrégation de fines aiguilles; elle se ramollit à 170° et fond à 180-183°.

Le dibromométhyloxindol étant traité en suspension dans l'alcool

par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique se dissout peu à peu. En ajoutant de l'eau à la solution filtrée, chauffant au bain-marie pour chasser l'alcool, il se sépare une huile qu'on épuise par l'eau bouillante. La solution aqueuse dépose par le refroidissement de fines aiguilles de *bromométhyloxindol*, et il reste du méthyloxindol en dissolution.

Purifié par cristallisation dans l'acétone bouillante, le bromométhyloxindol C^9H^8AzBrO se présente en lamelles brillantes. Le méthyloxindol C^9H^9AzO cristallise en aiguilles fusibles à 86-88°, solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, la benzine, ainsi que dans les alcalis bouillants.

Méthyldioxindol $C^9H^9AzO^2$. —On l'obtient en traitant la méthylpseudo-isatine par l'amalgame de sodium ou la poudre de zinc et HCl. Il est soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool et cristallise en aiguilles ou en prismes incolores, fusibles à 149-151°. Ses solutions aqueuses ou alcooliques s'oxydent partiellement à l'air avec régénération de méthylpseudo-isatine ; cette oxydation n'a pas lieu avec la solution benzinique. ED. W.

Sur l'-α-amidolépidine ; C. KLOTZ (*Lieb. Ann.*, t. **245**. p. 382). — L'auteur l'a obtenue en chauffant à 200-230° l'α-chlorolépidine avec de l'ammoniaque alcoolique. On soumet le produit à la distillation avec la vapeur d'eau ; l'amidolépidine reste dans le résidu, d'où on l'extrait par l'éther pour la faire cristalliser ensuite dans la benzine. Elle fond à 130-131°, est peu soluble dans l'eau, soluble dans la benzine bouillante, dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Son sulfate cristallise en petites aiguilles fusibles à 155° ; le picrate est en aiguilles fusibles vers 250°. Le chloroplatinate $(C^{10}H^{10}Az^2.HCl)^2PtCl^4$ fond à 230° et cristallise en aiguilles orangées. ED. W.

Sur les homologues supérieurs des pyridines et pipéridines synthétiques ; Alph. JAECKLE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **246**, p. 32 à 52). — Ce travail a pour objet l'étude des pyridines trialcoylées

```
        R
      /   \
     H     H
     |     |
   CH³     CH³
      \   /
        Az
```

R étant un radical alcoolique d'homologie croissante ; celle des pipéridines correspondantes ; enfin, de voir qu'elle est l'influence

du degré d'homologie du radical R sur les propriétés et l'action physiologique de ces dérivés.

Les pyridines symétriques trialcoylées connues sont la collidine ou γ-méthyl-αα'-lutidine $C^5H^2(CH^3)^3Az$, la *parvoline*

$$C^5H^2(CH^3)^2_{\alpha\alpha}(C^2H^5)_{\gamma}Az$$

et la *rubidine* ou γ-isobutyle-αα'-lutidine $C^5H^2(CH^3)^2(C^4H^9)Az$. L'auteur fait connaître la propyllutidine et l'hexyllutidine, ainsi que leurs principaux dérivés.

Propyle-lutidine. — L'isobutylaldéhyde fournit, avec l'éther acétylacétique et l'ammoniaque, l'éther isopropyle-lutidine, hydrodicarbonique, que l'oxydation transforme en éther lutidinedicarbonique, avec destruction du groupe isopropylique. Le groupe propylique normal, au contraire, dans le composé correspondant obtenu avec l'aldéhyde butylique normale, résiste à l'oxydation. Pour préparer l'éther *n.-propyle-lutidine-hydrodicarbonique* $C^3H^7.C^5Az(CH^3)^2(CO^2C^2H^5)^2.H^2$, on ajoute 1 molécule d'aldéhyde butylique normale à 2 molécules d'éther acétylacétique, saturé par 1 molécule de gaz ammoniac, puis additionné d'alcool absolu. Le produit de la réaction est huileux, mais se concrète lorsqu'on le verse dans l'eau. Il cristallise dans l'eau en prismes fusibles à 118°. L'acide azoteux le convertit nettement en *éther propyle-lutidine-dicarbonique* $C^3H^7.C^5Az(CH^3)^2(CO^2C^2H^5)^2$, huile distillant à 308° (pression de 714^{mm},5) et dont le chloroplatinate cristallise en prismes orangés fusibles à 187°.

L'*acide dicarbonique* $C^3H^7.C^5Az(CH^3)^2(CO^2H)^2$, obtenu en saponifiant l'éther par la potasse aqueuse, passant par le sel d'argent et décomposant celui-ci par H^2S, cristallise en prismes volumineux très réfringents, peu solubles dans l'eau froide et renfermant 1 molécule H^2O qu'ils perdent à 245°, après être entrés en fusion à 212°. Chauffé avec 2 parties de chaux, son sel de potassium fournit la *propyle-lutidine* $C^3H^7.C^5AzH^2(CH^3)^2$. C'est une huile incolore, peu soluble dans l'eau, distillant à 193-196° (pression de 718^{mm}). Elle donne un chlorhydrate bien cristallisé, un chloroplatinate $(C^{10}H^{15}Az)^2H^2PtCl^6$ en cristaux fusibles à 185°, et un chloromercurate cristallisé.

n.-Hexyle-lutidine et dérivés. — L'œnanthol agit sur l'acétylacétate d'éthyle et l'ammoniaque en donnant l'*éther hexyllutidine-hydrodicarbonique* $C^6H^{13}.C^5Az(CH^3)^2(CO^2C^2H^5)^2H^2$ cristallisable en prismes jaunes fusibles à 54°. L'acide azoteux transforme cet éther, avec l'aide de la chaleur, en *éther hexyle-lutidine-dicarbonique* $C^6H^{13}.C^5Az(CH^3)^2(CO^2C^2H^5)^2$, huile colorée, dont les sels

avec les acides minéraux sont très solubles et difficilement cristallisables ; le chloroplatinate $(C^{19}H^{20}AzO^4)^2.H^2PtCl^6$ est en lamelles orangées, fusibles à 141°.

L'*acide hexyle-lutidine-dicarbonique* $C^6H^{13}.C^5Az(CH^3)^2(CO^2H)^2$, qui se forme en saponifiant l'éther par la potasse aqueuse, n'a pas été obtenu cristallisé. Son sel de potassium fournit l'*hexyle-lutidine* $C^6H^{13}.C^5AzH^2(CH^3)^2$ par distillation avec la chaux. L'hexylelutidine bout à 249-251° (pression de 716mm); il offre une faible fluorescence bleue et une odeur pyridique ; son chlorhydrate est déliquescent. Le chloroplatinate $(C^{13}H^{21}Az)H^2PtCl^6$ cristallise en prismes orangés et fond à 163°. Elle donne avec l'azotate d'argent de fines aiguilles $(C^{13}H^{21}Az)^2AzO^3Ag$, solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool.

PIPÉRIDINES SYMÉTRIQUES $(RH)_{\gamma}H^4(CH^3)^2_{\alpha\alpha}.AzH$. — Les bases pyridiques trisubstituées ont été converties en pipéridines par le procédé de M. Ladenburg. Elles ont été traitées, dissoutes dans l'alcool absolu, par 2,5 de sodium, en faisant bouillir jusqu'à dissolution complète du métal. Après distillation de l'alcool, la base est chassée par la vapeur d'eau.

Triméthylpipéridine symétrique (copellidine) $CH^3C^5H^7(CH^3)^2AzH$. — Elle bout à 145-148° sous une pression de 721 millimètres (20° plus bas que la triméthylpyridine). Elle est peu soluble dans l'eau et possède une réaction fortement alcaline et une odeur désagréable. Le *chlorhydrate* $C^9H^{17}Az.HCl$ cristallise en prismes brillants, très solubles dans l'eau et dans l'alcool ; il en est de même du *bromhydrate*. Le chloroplatinate cristallise en lamelles orangées, fusibles à 205°.

Parpévoline symétrique (éthyllupétidine) $C^2H^5.C^5H^7(CH^3)^2AzH$. — Préparée par la parvoline symétrique distillant à 185-187°, elle bout à 165-167° (727mm de pression). Le *chloroplatinate* cristallise en prismes orangés; le *dichromate* $(C^9H^{19}Az)^2Cr^2O^7H^2$, en longs prismes entrecroisés.

Propyllupétidine symétrique $C^3H^7.C^5H^7(CH^3)^2AzH$. — Elle bout à 178-183° (718mm,4) ; son chloroplatinate fond à 197°. *Isobutyle-lupétidine* $C^4H^9.C^5H^7(CH^3)^2AzH$. Elle bout à 196-198° (720mm). Le *chlorhydrate* cristallise en prismes fusibles à 184°. L'*hexyle-lupétidine* $C^6H^{13}.C^5H^7(CH^3)^2AzH$ bout à 239-240° (745mm). Le chlorhydrate est en longs prismes peu solubles.

Action physiologique des pipéridines synthétiques. — Les six pipéridines ci-dessus montrent dans leur action toxique une activité croissante avec leur poids moléculaire ; les doses mortelles

pour une grenouille du poids de 45 grammes s'abaissent de 0gr,02 pour la lupétidine, à 0gr,01 pour la méthyllupétidine; 0gr,005 pour l'éthyllupétidine, et 0gr,002 pour la propyllupétidine. Les phénomènes de paralysie centrale augmentent avec le poids moléculaire, tandis que la paralysie périphérique va en diminuant. La dégénération des globules rouges du sang provoquée par ces pipéridines est d'autant moins prononcée que le poids moléculaire augmente; elle ne s'observe plus avec le dérivé hexylique. ED. W.

Contribution à l'étude des ptomaïnes; W. ŒCHSNER DE CONINCK (*C. R.* 1889, t. **108**, p. 58). — La base $C^8H^{11}Az$, obtenue dans la putréfaction des poulpes (Nouv. sér., t. I, p. 158), oxydée par le permanganate, a donné un acide présentant les caractères de l'acide nicotianique, et qui, distillé sur de la chaux, a donné de la pyridine. P. A.

Sur quelques dérivés du pyrazol; L. BALBIANO (*Gazz. chim. ital.*, t. **17**, p. 176). — En chauffant au réfrigérant à reflux 10 grammes d'épichlorhydrine pure, bouillant à 116-117°, $CH^2Cl.CH\text{-}CH^2$ (avec pont O entre CH et CH^2) avec 24 grammes de phénylhydrazine et 30 centimètres cubes de benzine, le liquide ne tarde pas à se troubler par suite de la formation de chlorhydrate de phénylhydrazine; si on continue à chauffer en distillant la benzine et en élevant progressivement la température à 160°, il se manifeste une réaction assez énergique; il distille environ 2 centimètres cubes d'eau et le liquide devient brun. Par l'action de la vapeur d'eau, on parvient à isoler une huile d'un jaune d'or, insoluble dans l'eau, qui a pour formule $C^9H^8Az^2$ et qui possède toutes les propriétés d'une base tertiaire. L'auteur lui attribue la formule

CH
Az-C^6H^5
CH Az
CH

qui est celle d'un phénylpyrazol. Sa formation est accompagnée de la production d'aniline et de chlorure d'ammonium.

Le phénylpyrazol en solution alcoolique, traité par le sodium, fournit un corps plus hydrogéné, que la solution de dichromate de potassium colore en beau violet. L'iodure d'éthyle le transforme en un iodure quaternaire, qui cristallise dans l'eau en prismes blancs

solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther et fusibles à 116-117°. G. DE B.

Action des chlorures d'acides sur le chlorhydrate de l'éther méthylique de l'ecgonine; A. EINHORN et **O. KLEIN** (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3335). — Quand on traite par le chlorure de benzoyle le chlorhydrate de l'éther méthylique de l'ecgonine, on le transforme en cocaïne; en remplaçant le chlorure de benzoyle par un autre chlorure d'acide, on obtient des corps analogues à la cocaïne.

Chlorhydrate de l'éther méthylique de l'ecgonine

$$C^5H^4Az(CH^3)H^3\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}COOCH^3.HCl.$$

On fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution de chlorhydrate d'ecgonine dans l'alcool méthylique, jusqu'à ce que le liquide qui s'échauffe dans la réaction soit de nouveau refroidi : on fait bouillir ensuite pendant une heure au réfrigérant ascendant, on distille le dissolvant et on met l'éther en liberté par une solution de soude caustique. On l'extrait par l'éther d'où on le précipite en le transformant en chlorhydrate. On fait ensuite cristalliser ce chlorhydrate dans l'alcool. Il cristallise en prismes incolores contenant 1 molécule d'eau et fondant à 212° en se décomposant.

Cocaïne $C^5H^4Az(CH^3)H^3\text{-}CH(O\text{-}COC^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}COOCH^3$. — On chauffe pendant une heure au bain-marie un mélange en proportions théoriques du chlorhydrate que nous venons de décrire et de chlorure de benzoyle : la masse fond entièrement et dégage de l'acide chlorhydrique. On verse ensuite le produit brut dans l'eau; il se précipite de l'acide benzoïque, et la cocaïne entre en dissolution. On la précipite par l'ammoniaque ou le carbonate de sodium et on la fait cristalliser dans l'alcool. Elle fond à 98° et possède toutes les propriétés de l'alcaloïde naturel.

Éther méthylique de l'isovalérylecgonine

$$C^5H^4Az(CH^3)H^3\text{-}CH(O\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C^3H^7)\text{-}CH^2\text{-}COOCH^3.$$

La préparation de cet éther est analogue à celle que nous venons de décrire. Il est huileux et ne cristallise pas, mais ses sels halogénés cristallisent facilement. Son chloroplatinate cristallise en grandes tables.

Si l'on remplace le chlorure de benzoyle par le chlorure de phénylacétyle, on obtient une cocaïne huileuse comme la précédente, mais dont les sels halogénés cristallisent très bien dans l'alcool.

Le chlorure d'orthophtalyle réagit dans les mêmes conditions sur le chlorhydrate de l'éther méthylique de l'ecgonine ; il se forme alors une cocaïne contenant 2 molécules d'ecgonine pour une d'acide phtalique et dont la constitution peut être représentée par la formule :

$$C^6H^4{=}C^2O^2\left\langle\begin{array}{l}OHC\left\langle\begin{array}{l}C^5H^4Az(CH^3)H^3\\CH^2\text{-}CO^2CH^3\end{array}\right.\\OHC\left\langle\begin{array}{l}C^5H^4Az(CH^3)H^3\\CH^2\text{-}CO^2CH^3\end{array}\right.\end{array}\right.$$

Cette substance se présente sous la forme d'une huile qui ne tarde pas à se solidifier. L. BV.

Sur la cocaïne métamère et ses homologues; A. EINHORN (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3441). — L'auteur a indiqué dans un mémoire précédent (*Bull.*, 3e série, t. **1**, p. 449) la préparation d'un produit d'oxydation de la cocaïne, l'acide *cocaylbenzoylglycolique.*

L'*éther méthylique* de cet acide est huileux ; il donne un iodhydrate cristallisant en aiguilles blanches et un chlororacétate fondant à 181-182°.

L'*éther éthylique* est également huileux ; il donne avec les acides halogénés des sels cristallisés.

L'*éther propylique* est huileux, mais donne au bout de quelque temps des cristaux fondant à 56-58°. Il donne aussi des sels halogénés incolores et cristallisés. L. BV.

Sur la cinnamylcocaïne; C. LIEBERMANN (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3372). — L'auteur transforme d'abord l'ecgonine en *cinnamylecgonine*. Il obtient cette base en chauffant au bain-marie un mélange d'ecgonine, d'eau et d'anhydride cinnamique. On attend 12 heures, puis on ajoute au mélange de six à huit fois son volume d'eau, on filtre pour se débarrasser de l'anhydride et de l'acide cinnamique. On agite avec de l'éther, puis on concentre la solution aqueuse. La cinnamylecgonine cristallise en belles aiguilles. On obtient ainsi en cinnamylecgonine 60 0/0 de l'ecgonine employée. Cette base est soluble dans l'alcool ; l'éther la précipite de sa solution alcoolique. Elle fond à 216° en se décomposant.

Quant à l'anhydride cinnamique qui a servi à la préparer, on le prépare en faisant réagir l'anhydride acétique sur l'acide cinnamique, ou le chlorure de cinnamyle sur le cinnamate de sodium. Il fond à 130°. Le chlorure de cinnamyle est liquide et bout à 154° sous une pression de 25 millimètres de mercure.

Cinnamylcocaïne.—On l'obtient en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution du corps précédent dans l'alcool méthylique. On abandonne la solution pendant vingt-quatre heures et on chasse l'acide chlorhydrique et l'alcool méthylique par un courant d'air. Enfin on étend d'eau la liqueur et on agite le liquide avec de l'éther.

L'éther débarrasse d'un peu d'éther cinnamique qui avait pris naissance. On traite ensuite par la soude, qui précipite la cinnamylcocaïne sous forme d'une émulsion laiteuse qui ne tarde pas à cristalliser. Le rendement est de 50 0/0.

La cinnamylcocaïne est, comme la cocaïne ordinaire, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, le chloroforme et la benzine, ainsi que dans l'éther de pétrole chaud, d'où elle cristallise par refroidissement sous la forme d'aiguilles groupées en rosettes. Elle fond à 121°.

Quand on la traite par l'acide chlorhydrique bouillant pendant une heure, elle se dédouble suivant l'équation suivante :

$$C^{19}H^{23}AzO^4 + 2H^2O = C^9H^{15}AzO^3 + C^9H^8O^2 + CH^4O.$$

Elle donne un chloroplatinate anhydre en aiguilles microscopiques, qui fond à 217°. L. BV.

Sur les alcaloïdes du quinquina; O. HESSE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **242**, p. 131).—L'auteur a essayé de doser la quinine dans un mélange de cette base et de cinchonidine. Il transforme les deux bases en tartrates neutres et mesure le pouvoir rotatoire de la solution. Il a reconnu que l'on trouvait une teneur en quinine sensiblement trop faible. Il attribue cet insuccès à ce que le pouvoir rotatoire de ces tartrates varie avec la concentration de la solution et aussi à ce que le mélange des tartrates est très difficile à sécher et contient toujours de l'eau hygroscopique. Tandis que le tartrate de quinine perd ses deux molécules d'eau de cristallisation dans le vide sec à 20°, une température de 120 à 130° est impuissante à dessécher complètement le mélange des deux tartrates.

Combinaison de la quinine et de la cinchonidine. — L'auteur avait depuis longtemps remarqué que la cinchenidine extraite au moyen de l'éther contenait environ un tiers de son poids de quinine; ce qui lui fit penser à une combinaison possible des deux bases.

Il a préparé une combinaison des deux bases, possédant la formule suivante : $C^{20}H^{24}Az^2O^2.2C^{19}H^{22}Az^2O$, qui cristallise en

rhomboèdres et est peu soluble dans l'éther. Quand on la traite pendant longtemps par l'éther bouillant, on la transforme en une base plus riche en cinchonidine, qui se dissout dans l'éther et a pour formule $C^{20}H^{24}Az^2O^2.7C^{19}H^{22}Az^2O$.

Ces deux bases se combinent aux acides en donnant des sels doubles.

Le sulfate neutre se prépare en dissolvant la combinaison à chaud dans l'acide sulfurique étendu et neutralisant exactement par l'ammoniaque : par refroidissement, le sulfate se dépose en longues aiguilles incolores, solubles à 15° dans 167 parties d'eau. La formule de ce sulfate cristallisée est :

$$(C^{20}H^{24}Az^2O^2)^2SO^4H^2 + 8H^2O + 2[(C^{19}H^{22}Az^2O)^2SO^4H^2 + 6H^2O].$$

Le tartrate neutre a pour formule :

$$(C^{20}H^{24}Az^2O^2)^2C^4H^6O^6 + 2H^2O + 2[(C^{19}H^{22}Az^2O)^2C^4H^6O^6 + 2H^2O].$$

Il se prépare par double décomposition. L'oxalate neutre contient en tout $6H^2O$. Le chromate neutre contient $18H^2O$.

Combinaisons de la quinine avec la quinidine et l'hydroquinidine. —Wood et Barret ont indiqué depuis plusieurs années la présence d'une semblable combinaison en mélangeant les solutions éthérées très étendues des deux bases (*Chem. N.*, t. **45**, p. 6). — On l'obtient plus facilement en dissolvant 0gr,5 de sulfate de quinine et 0gr,5 de sulfate de quinidine dans l'eau acidulée; on porte le volume de la solution à 12-15 centimètres cubes et l'on ajoute 20 centimètres cubes d'éther, un léger excès d'ammoniaque, et l'on agite. La solution éthérée abandonne des aiguilles blanches ayant la composition indiquée par Wood et Barret.

On obtient de la même manière une combinaison de quinine et d'hydroquinidine de composition :

$$C^{20}H^{24}Az^2O^2 + C^{20}H^{26}Az^2O^2 + 2,5H^2O.$$

Combinaisons de l'acide pipéronylique avec les alcaloïdes du groupe de la cinchonidine. — L'acide en question donne avec la cinchonidine un sel en aiguilles incolores qui cristallise anhydre.

L'homocinchonidine donne de même un sel en courtes aiguilles d'un éclat soyeux.

Enfin l'hydrocinchonidine donne dans les mêmes conditions une résine incolore qui semble devoir cristalliser. Tous ces sels sont solubles dans l'eau chaude et dans le chloroforme.

Action de l'acide sulfurique sur quelques alcaloïdes du quinquina. — Quand on chauffe les sulfates de ces bases en tubes

scellés à 140° avec de l'acide sulfurique à 25 0/0, ils sont transformés en sulfates de bases isomères.

Le sulfate d'*isoquinidine* a pour formule

$$(C^{20}H^{24}Az^2O^2)^2SO^4H^2 + 8H^2O,$$

il cristallise en aiguilles; la base libre est très soluble dans l'éther et cristallise en aiguilles.

L'*isocinchonidine* est obtenue de même, elle fond à 235°; elle est peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool et le chloroforme. Son sulfate neutre ne précipite pas par le sel de Seignette.

L'*isoquinine* se précipite sous forme de flocons blancs amorphes; son sulfate neutre ne précipite pas par le sel de Seignette.

L'*isocinchonine* est facilement soluble dans l'éther. L'évaporation de la solution éthérée la fournit sous forme d'une masse amorphe, qui cristallise au bout de quelque temps. L. BV.

Sur la matière sucrée fournie par le mucilage des graines de psyllium; R. W. BAUER (*Lieb. Ann. Ch.* t. **249**, p. 140). — Ce mucilage a été chauffé à 100° avec de l'acide sulfurique à 5 0/0; la solution, neutralisée par la craie, a été évaporée et le résidu a été épuisé par l'alcool bouillant; la solution alcoolique, filtrée après refroidissement, a été évaporée à consistance sirupeuse. L'addition d'un cristal de dextrose (ou plutôt d'une cristallisation antérieure ainsi provoquée) fournit une abondante cristallisation d'un sucre qui paraît identique avec le sucre de bois ou xylose de M. F. Koch. ED. W.

Le Gérant : G. MASSON

Paris. — Société d'imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 30.7.89.

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

(Reconnue établissement d'utilité publique par décret du 27 novembre 1864.)

RAPPORT

SUR LES COMPTES DU TRÉSORIER

POUR L'EXERCICE 1888,

Par une commission composée de

MM. A. GAUTIER, A. CARNOT, H. HANRIOT
et G. SALET, *rapporteur*.

MESSIEURS,

Voici le résumé de la situation financière de la Société chimique au 1er janvier 1889, d'après les documents présentés à la Commission des comptes par notre Trésorier :

Recettes en 1888.

		fr.	c.
	Cotisations perçues en 1888	12 578	10
	Souscriptions perpétuelles	2 005	»
	Souscriptions pour les feuilles supplémentaires du *Bulletin*	100	»
	Versements de la Chambre syndicale des Produits chimiques	3 400	»
	Don de M. Alvergniat	1 000	»
	Intérêts des obligations de chemins de fer appartenant à la Société	3 800	10
COMPTE MASSON.	Redevance payée par M. Masson, éditeur du *Bulletin*, pour 372 abonnements en dehors de la Société (à raison de 7 francs par abonné)	2 604	»
COMPTE MASSON.	Vente de 8 tables générales du *Bulletin* (à 15 francs)	120	»
	TOTAL des recettes	25 607	20

Dépenses en 1888.

			fr.	c.
	Appointements du secrétaire général		2 400	»
	Appointements de l'agent de la Société		500	»
	Payé à M. Schneider pour rédaction de la table des matières (t. XLIX et L)		200	»
	Loyer de la salle des séances		700	»
	Enregistrement du bail		5	25
	Location de la salle de la Société d'Encouragement		240	»
	Gratification au concierge de cette Société		20	»
	Frais de conférences de M. Ferrari de 1883 à 1886		350	»
	Frais de la conférence de M. Haller		10	»
	Gratification à l'agent de la Société		50	»
	— au concierge		20	»
	— au facteur de la poste		10	»
	Confection de la liste des membres		50	»
	Affranchissements et ports		211	73
	Timbres de quittances		42	10
	Enveloppes à recouvrements		40	»
	Frais de recouvrement en ville	6 10	55	74
	— par la poste	49 64		
	Remboursement d'avances à M. Hanriot :			
	Pour correspondance	165 »	208	80
	Voitures	11 »		
	Gratification au concierge de la Sorbonne	10 »		
	Envois à l'Exposition de 1887	22 80		
	Factures : Wendeling, relieur		40	35
	— Legeay, imprimeur		210	»
	— Sedille (enveloppes)		44	»
	— Buttner Thierry, imprimeur		34	90
	— Clément, imprimeur		15	»
	— Dubos, imprimeur		142	»
	— Revellat, griffe		1	50
Compte Masson.	543 abonnements servis aux sociétaires (à 14 fr.)		7 602	»
	Frais de distribution du *Bulletin*		833	25
	Frais de rédaction : tome XLIX	2 885	4 617	»
	— tome L	1 732		
	37 feuilles supplémentaires à 104 francs		3 848	»
	Procès-verbaux des séances		250	»
	Abonnements à divers journaux pour la rédaction, 563 fr. 60, dont 500 supportés par M. Masson		63	60
	Total des dépenses		22 815	22

	fr. c.
Excédant des recettes de l'année 1888 sur les dépenses de l'année 1888	2 791 98
Déficit de l'année 1887	4 142 37
Ce déficit se trouve réduit, au 1er janvier 1889, à . .	1 350 39

Jetons de présence.

Jetons en caisse au 1er janvier 1888.	158
Jetons reçus en payement dans l'année.	487
Jetons émis le 29 décembre	50
TOTAL	695
Jetons distribués en 1888.	638
Jetons en caisse le 1er janvier 1889	57
TOTAL	695

Table générale du « Bulletin ».

Exemplaires en dépôt chez M. Masson au 1er janvier 1888. .	391
Exemplaires vendus en 1888	8
Exemplaires restant en dépôt au 31 décembre 1888.	383

Titres possédés au 31 décembre 1888.

152 oblig. du chemin de fer de Lyon;			Déposés
52	—	d'Orléans.	à la Banque de France.
45	—	de Lyon;	Entre les mains
15	—	de Dijon.	de M. Petit, trésorier.

Situation financière de la Société au 1er janvier 1889.

Si l'on examine ces chiffres et si on les compare à ceux des années précédentes, il est facile de reconnaître que les finances de la Société viennent de passer par une période assez difficile, mais qu'elles semblent en être définitivement sorties.

L'an dernier, fortement imbus de cette idée que notre *Bulletin* devait être le premier élément de la prospérité de notre Société, nous n'avons pas hésité à l'augmenter d'un nombre de feuilles considérable, en vue de rendre la publication des mémoires à la fois plus rapide et plus complète. La chimie industrielle devait avoir sa large part dans cet accroissement et nous faisions appel aux techniciens leur demandant de nous aider dans notre œuvre.

Nous avons été entendus. Le nombre des membres, qui était de

463 en 1887, atteignait 543 en 1888; il a dépassé 640 en 1889. En même temps notre Conseil proposait à notre Éditeur un contrat nouveau dont les conditions devaient être d'autant plus avantageuses pour nous que nos membres seraient plus nombreux. Cet acte a été signé par notre Président au commencement de l'année; il commence à porter ses fruits. L'abonnement au *Bulletin* agrand nous coûte dorénavant moins cher pour nos 600 membres que celui de l'ancien *Bulletin* pour 500 exemplaires. En réalité, notre situation est beaucoup plus prospère qu'à l'époque où ont été arrêtés les comptes que nous vous présentons (1er janvier 1889). A cette époque, nous n'avions pas réussi à combler entièrement le Déficit provenant de la mise au courant et de la transformation de notre *Bulletin*. L'année présente fera disparaître les traces de la crise que nous venons de subir; on peut même dire que ces traces ont déjà disparu, et cela grâce à nos ressources normales et sans faire entrer en ligne de compte la somme importante que notre Société devra à la libéralité de son bien regretté Président, M. Silva.

Nous vous proposons, Messieurs, d'approuver les comptes qui vous sont soumis et de voter à notre zélé trésorier les remerciements auxquels lui donne droit son infatigable dévouement.

Les Membres de la Commission :

A. Gautier; A. Carnot; M. Hanriot; G. Salet, *rapporteur*.

Paris. — Soc. d'Imp. Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 31.8.89.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 5 JUILLET 1889.

Présidence de M. SUILLIOT.

Est nommé membre résidant :

M. DONARD, 25, rue Thiers, à Rouen ;

Sont présentés comme membres non résidants :

M. MASSET, pharmacien de 1re classe, 10, rue Saint-André, à Lille, présenté par MM. FRIEDEL et VERNEUIL ;

M. le Dr DENIGÈS, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Bordeaux, 58, cité du Cirque, à Bordeaux, présenté par MM. A. GAUTIER et FAUCONNIER.

MM. BAILHACHE et COMMERLIN présentent à la Société un appareil pour prendre la densité des fruits, pommes de terre, topinambours et autres tubercules et racines, basé sur le déplacement du mercure dans deux vases communiquants, déplacement qui se transmet à une colonne d'alcool portant des divisions en centimètres et demi-centimètres cubes.

M. TONY-GARCIN appelle l'attention de la Société sur les falsifications du vin, et croit qu'il est de la première importance de régler dans un congrès international les méthodes d'analyse qu'on doit appliquer à cette boisson et la manière dont on doit interpréter les résultats.

L'auteur demande à la Société d'émettre le vœu qu'un congrès soit créé pour résoudre ces questions.

M. SUILLIOT ne croit pas que la Société puisse émettre un tel vœu, et ajoute que cette proposition trouvera sa place au congrès international de chimie qui se tiendra à la fin de ce mois.

M. FRIEDEL profite de cette occasion pour inviter les membres de la Société à adhérer le plus tôt possible à ce congrès.

M. MOISSAN présente une réponse à la réclamation de M. N. Collie touchant la préparation du fluorure de méthyle.

M. Donard, en son nom et au nom de MM. Boulet et Contamine, expose le résultat de leurs recherches sur l'utilisation économique des matières non alcoolisables dans la distillation des grains et particulièrement des maïs. Ils ont trouvé que pour faciliter l'extraction de l'huile contenue dans ces matières et pour les rendre propres à l'alimentation du bétail, on avait avantage à en opérer la dessiccation dans le vide et à les traiter ensuite par les essences de pétrole.

M. Donard décrit deux appareils construits sur leurs plans pour obtenir industriellement ces résultats.

M. Lindet ayant eu connaissance de travaux contradictoires récemment publiés par M. Prandtl et de M. G. Foth relatifs à l'action qu'exerce l'acide carbonique sur la fermentation alcoolique, présente à la Société une expérience qu'il a faite en mars 1888.

Après avoir fait fermenter un même moût de bière, acidulé de même, ensemencé identiquement, mais à des pressions d'acide carbonique variant de quelques millimètres de mercure jusqu'à 60 centimètres, il a obtenu des quantités d'alcool et de levure formés absolument identiques. Il en conclut qu'entre ces limites au moins l'acide carbonique n'exerce aucune action sur la fermentation.

M. Trillat expose les principaux perfectionnements apportés à la fabrication des matières colorantes dérivées de la rosaniline, notamment pour l'obtention du vert malachite, violet de Paris et violet hexaméthylique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 91. — Sur les variations de la fonction acide dans l'oxyde stannique; par M. Léo VIGNON.

On sait que l'acide stannique est connu sous deux états de condensation moléculaire. M. Musculus a montré, en outre, qu'entre l'acide stannique SnO^3H^2 et l'acide métastannique $Sn^5O^{11}H^2,4H^2O$, il existait une série d'acides intermédiaires dont il a pu analyser deux termes :

$$Sn^2O^5H^2,H^2O \quad et \quad Sn^3O^7H^2,2H^2O.$$

Mais, parmi les sels de ces différents acides, les stannates seuls sont cristallisables et peuvent offrir à l'analyse des garanties suffisantes de pureté.

J'ai pensé que l'étude de la polymérisation de l'acide stannique pourrait être reprise avec fruit, en s'appuyant sur les méthodes thermochimiques.

Mes essais ont porté sur l'acide stannique préparé au moyen du chlorure stannique, sur l'acide métastannique obtenu par la réaction de l'acide nitrique sur l'étain et sur l'oxyde stanniquė calciné.

Ces différents composés ont été mis en contact, dans le calorimètre, avec des solutions titrées de potasse pure en excès. Les phénomènes thermiques ont été mesurés.

Acide stannique. — Je suis parti du chlorure stannique pur, préparé par l'action du chlore sur l'étain. Ce composé, additionné de glace pilée, a fourni une solution renfermant 46gr,22 de $SnCl^4,5H^2O$ pour 100 centimètres cubes. L'acide stannique a été formé, pour certains essais, dans le calorimètre même, par la réaction

(1) $$SnCl^4 + 4KOH + Aq = SnO^3H^2 + 4KCl + H^2O + Aq.$$

On a mesuré les dégagements de chaleur produits par l'addition d'une quantité de potasse suffisante pour dissoudre complètement l'acide stannique, soit 4KOH, d'après l'équation

(2) $$SnO^3H^2 + 4KOH + Aq = SnO^3K^2 + 2KOH + 2H^2O + Aq.$$

Ces déterminations ont été faites avec différentes fractions *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, de 10 centimètres cubes chacune, de la solution de chlorure stannique ayant subi des traitements distincts :

a était préparée depuis vingt-quatre heures; *b* conservée à la température ordinaire pendant dix-sept jours ; *c* conservée à la température ordinaire pendant trente jours ; *d* chauffée en tubes scellés pendant quatre heures à 150°, avec quatre fois son volume d'eau ; *e* chauffée en tubes scellés, quatre heures à 150°, avec 4KOH, et quatre fois son volume d'eau.

Les tubes renfermant les solutions *d* et *e* contenaient, après avoir été chauffés, un abondant précipité d'oxyde stannique.

Voici les résultats obtenus, en calories dégagées vers 14-15°, pour KOH = 4lit ; au moment des mesures thermochimiques, la dissolution stannique, mélangée d'oxyde précipité dans les essais *d* et *e*, était étendue de manière à avoir $SnCl^4 = 8^{lit}$.

Première réaction.

	a.	*b.*	*c.*	*d.*	*c.*
$SnCl^4 + 4KOH + Aq =$ Cal.......	51,2	»	»	51,6	»

Deuxième réaction.

$SnO^3H^2 + 4KOH + Aq =$ Cal......	32,7	31,3	29,6	25,7	21,3

Après l'addition de 8KOH, les liqueurs *a*, *b*, *c* sont parfaitement limpides ; *d*, *e* sont un peu louches, sans renfermer pourtant une quantité pondérable de précipité.

Les résultats donnés par ces expériences, relativement à la chaleur de saturation de l'acide stannique par la potasse, sont tout à fait inattendus. Quand il provient de chlorure stannique fraîchement préparé, l'acide stannique est un acide très énergique. Cette conclusion est confirmée par l'examen chimique de la solution. En présence de peu d'eau, si l'on opère, par exemple, sur une liqueur renfermant, pour 10 centimètres cubes, $46^{gr},22$ de $SnCl^4,5H^2O$, additionnée de $26^{cc},4$ de potasse binormale, l'acide stannique reste dissous.

La solution, soumise à la distillation, ne laisse dégager aucune trace d'acide chlorhydrique ni de chlorure volatil ; elle décompose les solutions de carbonate de soude, à froid, avec énergie, en même temps qu'une partie de l'acide stannique se dépose à l'état insoluble.

La solution d'acide stannique, préparée comme nous venons de l'indiquer, se coagule instantanément si on la chauffe vers 80° : le même phénomène se produit au bout de plusieurs jours à la température ordinaire. Par l'addition d'une solution concentrée de sulfate de sodium, elle laisse déposer à froid tout son acide stannique. Le précipité obtenu se dissout intégralement dans la potasse en excès.

D'après nos déterminations, la chaleur de saturation par la potasse de l'acide stannique formé en présence de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de potassium, à froid ou vers 150° en tube scellé, varie de 32,7 à 21,3. La polymérisation de cet acide semble donc être limitée dans ces conditions.

Mais si l'on isole l'acide stannique du chlorure de potassium ou de l'acide chlorhydrique, et qu'on le laisse seulement en présence de l'eau, la fonction acide diminue de nouveau, et de nouvelles polymérisations ont lieu.

On a recueilli dans des volumes égaux d'eau distillée deux précipités d'acide stannique bien lavé, provenant de la précipitation totale par le sulfate de soude de deux essais de 10 centimètres cubes de chlorure stannique, renfermant 46,22 $SnCl^4,5H^2O$ 0/0. L'un d'eux, A, a été maintenu pendant vingt-quatre heures à 15° ; l'autre, B, chauffé pendant une heure à 95°, a été abandonné ensuite au refroidissement.

Le traitement par la potasse ($KOH = 4^{lit}$) a donné, dans le calorimètre :

A. SnO^3H^2 étendu $+ 4KOH + Aq$ dégage......... 8^{cal}
B. SnO^3H^2 » $+ 4KOH + Aq$ » 4

Ainsi donc, la polymérisation a fait de nouveaux progrès. Au point de vue chimique, les deux acides stanniques possèdent les propriétés attribuées à l'acide métastannique.

Acide métastannique. — On a déterminé les quantités de chaleur dégagée par l'action de la potasse ($KOH = 4^{lit}$) sur (A) l'acide métastannique séché à l'air : il renferme $Sn^5O^{11}H^2,20H^2O$; (B) chauffé à 110° : il renferme $Sn^5O^{11}H^2,4H^2O$; (C) chauffé en tubes scellés avec quatre fois son poids d'eau, à 250°, pendant quatre heures.

On s'est assuré que l'addition d'un excès de potasse ne déterminait plus de dégagement de chaleur.

		cal
A.	$Sn^5O^{11}H^2,20H^2O$ étendu $+ 2KOH$ dégage..................	11,5
B.	$Sn^5O^{11}H^2, 4H^2O$ étendu $+ 2KOH$ dégage..................	10,8
C.	$Sn^5O^{11}H^2,20H^2O$ chauffé à 250° et étendu $+ 2KOH$ dégage..	5,3

Oxyde stannique calciné. — De l'acide métastannique (A) a été calciné au rouge vif pendant une heure : il prend une coloration brun foncé qui passe au gris clair par le refroidissement ; en le soumettant dans le calorimètre à l'action de la potasse ($KOH = 4^{lit}$), on obtient

$Sn^5O^{11}H^2,20H^2O$ calciné, puis étendu $+ 4KOH$ dégage......... $+1^{cal}$

Conclusions. — Si, pour rendre tous ces résultats comparables, on les ramène à une molécule d'anhydride stannique SnO^2 étendu d'eau, on trouve que nos divers acides stanniques dégagent, pour la réaction :

$$SnO^2 \text{ étendu} + 4KOH :$$

	cal	cal
1° Acide stannique en présence de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de potassium......................	32,7	21,3
2° Acide stannique lavé en présence de l'eau distillée.	8,0	4,0
3° Acide métastannique..............................	2,30	1,06
4° Acide métastannique calciné......................	0,20	»

Si l'on prend pour mesure de l'intensité de la fonction acide, dans l'oxyde stannique, la quantité de chaleur dégagée avec un excès de potasse par un même poids d'étain, on trouve que cette intensité a diminué dans nos essais dans le rapport de 32,7 à 0,2, soit de 163 à 1.

On est donc fondé à dire qu'il existe toute une série d'acides stanniques, dont le premier terme serait l'acide soluble et le dernier l'acide métastannique calciné. Ces acides se formeraient par des condensations successives semblant amenées par élimination d'eau, ou, d'après la composition connue de l'acide métastannique, par des transpositions moléculaires coïncidant avec une diminution régulière dans l'intensité de la fonction acide. On aurait ainsi la série :

$$SnO^3H^2, \quad Sn^2O^5H^2.H^2O, \quad \ldots, \quad Sn^nO^{2n+1}H^2.(H^2O)^{n-1}.$$

La polymérisation de l'acide stannique est explicable par les propriétés acides très énergiques que possède cet acide sous sa forme la plus simple. Il a évidemment une tendance, en cet état, à se saturer lui-même par union avec un certain nombre de ses molécules fonctionnant comme bases.

Il est probable que ces faits sont communs à un certain nombre d'oxydes métalliques capables d'exister sous plusieurs états, et notamment à la silice et à l'alumine. L'ordre de grandeur des forces chimiques mises en jeu explique la stabilité des produits de polymérisation de ces oxydes.

(Faculté des Sciences de Lyon, laboratoire de chimie appliquée).

N° 92. — Recherche du chlore libre dans l'acide chlorhydrique ; par le professeur KUPPFERSCHLAEGER.

On sait que l'acide chlorhydrique contient parfois du chlore, et qu'alors on ne peut l'employer pour faire des recherches délicates, parce qu'il produirait des réactions qu'il ne provoquerait pas s'il était tout à fait pur, et qu'il donnerait lieu à des erreurs, même à des désagréments. Ainsi, lorsque l'acide chlorhydrique contient du chlore libre, il dissout des métaux qui ne décomposent pas l'eau sous l'influence d'un acide minéral, et, par conséquent, il ne permet pas de les séparer d'avec ceux qui la décomposent ; en outre, il attaque la capsule de platine dans laquelle on opère la dissolution à chaud.

Il importe donc de constater d'une manière certaine l'existence du chlore libre dans l'acide chlorhydrique réputé pur, non coloré, et qui doit servir aux opérations délicates.

Nous rappelons que, pour cela, on a conseillé d'étendre d'eau l'acide suspect, d'y verser quelques gouttes de la solution d'indigo et de le chauffer jusqu'à l'ébullition; ou d'y ajouter quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium et d'empois d'amidon ; ou bien encore d'y verser du mercure et de l'abandonner pendant quelque

temps : s'il n'y a pas de chlore libre dans l'acide ainsi essayé, la première portion bleuie par l'indigo ne se décolorera pas ; la deuxième, additionnée d'amidon et d'iodure potassique, ne se colorera pas en bleu violet, et la troisième ne formera pas du chlorure de mercure. Certainement le chlore libre produira ces réactions ; mais d'autres corps pourront aussi produire les deux premières, et la troisième, se passant d'une façon imperceptible, il faut faire ensuite usage de réactifs pour la confirmer. C'est pour quoi il nous a semblé qu'on pourrait arriver plus simplement à un excellent résultat.

A cet effet, nous basant sur l'action énergique du chlore sur le cuivre et sur le phosphore, voici comment nous avons procédé :

De l'acide chlorhydrique pur et fumant a été étendu du quart de son volume d'eau distillée, et puis partagé en plusieurs portions qui ont été introduites dans des tubes à essais, afin de ne pas les influencer par le contact de l'air : dans une première portion, nous avons mis de la grenaille de cuivre, et, après agitation et un certain temps de repos, il ne s'y est rien produit, l'acide chlorhydrique pur n'attaquant le cuivre que vers 200°.

Après cela, nous avons ajouté un peu d'eau de chlore (préparée dans la même séance) à une deuxième portion d'acide, et, après quelques agitations, le liquide a pris immédiatement une teinte verdâtre, sans donner lieu à aucun dégagement de gaz ni de vapeur. Nous avons séparé le liquide du cuivre ; nous l'avons neutralisé incomplètement par de l'ammoniaque et partagé en deux parties : l'une a reçu un excès d'ammoniaque et s'est colorée en bleu d'azur ; l'autre a reçu quelques gouttes de cyanure ferroso-potassique qui y ont produit immédiatement un précipité brun-marron. Ces deux réactions prouvent à l'évidence que le chlore ajouté à l'acide chlorhydrique a seul attaqué le cuivre. L'acide azotoso-azotique n'existait pas dans l'acide essayé, car il aurait fourni d'autres caractères, tels que l'odeur, la couleur et des vapeurs rutilantes, en attaquant le cuivre.

L'acide chlorhydrique pur n'attaquant pas le phosphore, nous avons mis quelques petits morceaux de ce dernier dans une troisième portion de chloride hydrique additionnée d'eau de chlore, et nous n'avons observé aucune réaction, même après plusieurs agitations ; ce qui nous donna à penser qu'il ne se produirait rien, malgré la certitude que nous avions de l'action du chlore sur le phosphore. Nous avons bouché le tube et abandonné jusqu'au surlendemain ; alors nous avons décanté le liquide et l'avons versé dans un excès de liqueur molybdique : après l'avoir agité, il s'est troublé, est devenu verdâtre, puis a donné lieu à un précipité relativement

abondant de phosphomolybdate ammonique. On peut hâter l'action du phosphore sur le chlore en chauffant au bain-marie.

Le phosphore peut donc aussi faire reconnaître le chlore libre dans un liquide ; mais la raison pour laquelle nous avons pensé à l'employer pour cette recherche est que, en renversant cette réaction, c'est-à-dire en versant de l'eau de chlore dans une portion du liquide qui s'est condensé dans le récipient pendant la recherche du phosphore par le procédé de Mitscherlich, on pourra produire aussi de l'acide phosphorique.

Mais, dans le cas de l'acide chlorhydrique chloré, c'est au cuivre qu'il faut donner la préférence, parce que sa réaction est plus prompte et plus simple; il peut, en outre, enlever par la distillation le chlore et l'arsenic au chloride hydrique, et c'est pour cela que Hager l'a conseillé.

N° 93. — Sur la préparation des chlorures d'isobutyle, de propyle, d'allyle, d'éthyle et de l'iodure d'isobutyle; par M. H. MALBOT.

I. *Chlorure d'isobutyle.* — J'ai obtenu le chlorure d'isobutyle, dans d'excellentes conditions de rendement et de rapidité, en opérant comme je l'avais fait pour le chlorure d'amyle (1), c'est-à-dire en saturant l'alcool isobutylique d'acide chlorhydrique, et chauffant à 120-130°, avec une *forte dose* convenablement calculée d'acide chlorhydrique très concentré (2).

En chauffant à 100° l'alcool simplement saturé d'acide chlorhydrique, l'opération dure trois jours et il reste beaucoup d'alcool non éthérifié, qu'on peut extraire par lavage à l'acide chlorhydrique.

Au contraire, quand on opère comme je l'ai indiqué d'abord, la couche éthérée est sensiblement égale au volume primitif de l'alcool, et elle ne diminue pas, ou très peu, par lavage avec son volume d'acide chlorhydrique.

Le chlorure d'isobutyle est accompagné d'un peu de chlorure du triméthylcarbinol et de chlorhydrates de polybutylènes, mais, grâce à l'absence de l'alcool isobutylique, il est facile de le rectifier.

II. *Chlorure de propyle.* — J'ai obtenu le chlorure de propyle dans les mêmes conditions que le chlorure d'amyle et le chlorure d'isobutyle. Le volume de la couche éthérée est égal au volume

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, 3e série, t. 1, p. 603.

(2) Lieben et Rossi avaient préparé le chlorure butylique normal en ajoutant à l'alcool, saturé d'acide chlorhydrique, *un peu* d'acide chlorhydrique aqueux.

primitif de l'alcool. Cette couche est à peu près neutre, quoique la couche aqueuse soit très acide. Cette circonstance tient à ce que l'éther est exempt d'alcool. C'est pour la même raison que l'éther ainsi obtenu ne diminue pas de volume quand on le lave avec de l'eau (1).

J'ai obtenu à peu près le même rendement, en chauffant directement l'alcool propylique avec une dose suffisante d'acide chlorhydrique aqueux. Le titre acide de la couche aqueuse était le même à la fin des deux expériences, soit un $1^{cc} = 0^{gr},4$ d'acide sulfurique.

III. *Chlorure d'allyle.* — L'alcool allylique est ordinairement chargé d'un peu d'eau ; mais ce n'est pas là un inconvénient pour la préparation du chlorure d'allyle, quand on opère comme je l'ai indiqué. L'éthérification est très rapide et très complète, comme pour les autres alcools.

IV. *Chlorure d'éthyle.* — On a donné d'excellents procédés de préparation de cet éther. Néanmoins, j'ai cru intéressant, au point de vue théorique, de reconnaître d'abord si l'alcool ordinaire était capable de dissoudre son équivalent d'acide chlorhydrique, et ensuite de voir quelle influence une dose additionnelle d'acide chlorhydrique pouvait avoir sur la vitesse et sur la limite de l'éthérification.

J'ai opéré sur un litre d'alcool à 95 0/0. Après saturation parfaite par l'acide chlorhydrique, le volume est devenu $1^{l},300$, soit une augmentation de 30 0/0. Au titrage, $1^{cc} = 0^{gr},5$ d'acide sulfurique.

Chaque centimètre cube d'alcool (supposé sec) a reçu la valeur de $0^{gr},650$ d'acide sulfurique ; il lui en faudrait $0^{gr},848$; il manque donc $0^{gr},198$, soit les trois dixièmes de la quantité déjà introduite. Mais, pour reculer la limite, il convient d'en ajouter bien davantage, comme je l'ai fait pour le chlorure d'amyle.

La réaction est aussi énergique que dans la formation du chlorure d'amyle ; j'ai vu le tiers de chlorure d'éthyle se former en couche surnageante en cinq minutes. J'ai baissé le feu, par prudence, et j'ai prolongé l'opération pendant plusieurs heures de 90-105° seulement. L'éther recueilli fut lavée à l'eau glacée,

(1) L'alcool propylique étant miscible à l'eau, en toute proportion, il n'est pas nécessaire, pour l'éliminer, de recourir à l'emploi de l'acide chlorhydrique, comme je l'ai fait pour l'alcool isobutylique et l'alcool amylique. Néanmoins j'ai constaté que l'alcool propylique s'élimine plus facilement par lavage à l'acide chlorhydrique que par un simple lavage à l'eau.

additionnée de glace. L'eau de lavage était presque neutre; c'était un indice de l'absence d'alcool, car le chlorure d'éthyle, chargé d'alcool, retient beaucoup d'acide chlorhydrique.

Le volume du chlorure d'éthyle était exactement égal au volume primitif de l'alcool.

J'ai préparé l'iodure d'isobutyle par le procédé de Personne, en employant 100 centimètres cubes d'alcool isobutylique, 10 grammes de phosphore rouge, 100 grammes d'iode.

Le produit recueilli est un mélange d'iodure d'isobutyle et d'alcool isobutylique, qu'il serait difficile de séparer par distillation. Mais il est facile d'éliminer l'alcool isobutylique, en lavant le mélange avec son volume d'acide chlorhydrique fort. C'est le procédé que j'ai déjà employé pour débarrasser l'iodure d'amyle de l'alcool amylique. L'iodure d'isobutyle est ensuite lavé à la soude et à l'eau. L'eau, grâce à l'absence de l'alcool, se sépare d'elle-même sans qu'on ait besoin de recourir à un desséchant. L'iodure d'isobutyle ainsi préparé a pour densité 1,63 à 20°. Il distille à 117-119°. A la fin de la distillation, on voit des vapeurs violettes se former dans l'appareil; mais il ne faut pas les attribuer à la décomposition de l'éther lui-même. Après plusieurs rectifications, l'éther devient pur, et distille entièrement incolore.

N° 94. — Sur une nouvelle préparation du nitrite de nickeloxydiamine; par MM. L. SORET et F. ROBINEAU.

Dans une capsule en porcelaine on fait bouillir un litre d'eau distillée. On arrête le feu et on ajoute 1 kilogramme de sulfate de nickel, puis 3 kilogrammes d'ammoniaque à 22° et enfin 1 kilogramme d'azotite de soude. On filtre aussitôt la dissolution faite et on abandonne le mélange quatre à cinq jours; il cristallise abondamment du nitrite de nickeldioxydiamine mêlé de sulfate de soude.

On jette les cristaux sur un entonnoir et on lave avec un peu d'eau distillée. Pour obtenir le produit pur, on fait bouillir 1500 grammes d'eau distillée, on arrête le feu et on ajoute 200 grammes d'ammoniaque liquide à 22°, puis enfin les cristaux obtenus (mélange de nickelamine et de sulfate de soude).

On filtre de suite pour séparer un peu de précipité vert et on abandonne trois jours à la cristallisation.

On obtient alors de belles plaques rouge-grenat d'azotite de nickeldioxydiamine absolument pur, ainsi que l'a constaté l'analyse.

Remarque particulière. — Alors que le sulfate de nickel ordi-

naire dont on est parti contient environ 3 0/0 de sulfate de cobalt, le sel de nickel amine n'en contient pas trace.

Ce procédé très simple et économique nous a paru plus avantageux que le procédé indiqué par les ouvrages pour la préparation de ce corps et qui consiste à employer l'acétate de nickel, l'azotite d'ammoniaque et l'alcool absolu, tous produits d'un prix relativement élevé.

N° 95. — Action de la triéthylamine sur l'éther bromo-α-butyrique et α-bromopropionique; par M. E. DUVILLIER.

J'ai montré (1) que la triéthylamine aqueuse, en réagissant à 100° sur l'acide bromo-α-butyrique, transforme presque entièrement cet acide en acide α-oxybutyrique, et que la triéthylamine sèche, en réagissant à 100° sur l'acide bromo-α-butyrique, fournit également, comme produit principal de la réaction, de l'acide α-oxybutyrique; dans ce dernier cas, il se forme en outre une trace d'hydrate de tétraéthylammonium ainsi qu'une trace d'acide crotonique. Enfin, dans les deux circonstances il ne se produit pas la moindre trace de bétaïne.

En ajoutant un excès de triéthylamine (3 mol.) à de l'éther bromo-α-butyrique (1 mol.) il ne se produit pas d'échauffement, mais après quelque temps, il se produit un léger trouble dû à la formation de cristaux de bromhydrate de triéthylamine. En abandonnant le mélange à la température ordinaire, le dépôt augmente lentement, et après quelques jours il est considérable. On termine la réaction en chauffant le mélange à 100° en vase clos. Lorsque le dépôt ne paraît plus augmenter, on met fin à l'opération. Un liquide brun surnage une abondante cristallisation de bromhydrate de triéthylamine. Quant au liquide, il est formé par la triéthylamine employée en excès et par un éther.

Ce produit est traité par un excès de baryte bouillante, de manière à saponifier l'éther et à décomposer en même temps le bromhydrate de triéthylamine.

Après avoir chassé la triéthylamine par une ébullition prolongée, on précipite exactement la baryte par de l'acide sulfurique, et on distille. Il passe à la distillation un produit acide. Ce liquide est neutralisé par de la soude, évaporé, puis traité par l'acide sulfurique, qui en sépare un acide huileux qu'on rectifie. Ce produit est un mélange d'acide butyrique et d'acide crotonique, dans lequel domine l'acide butyrique. Cependant, on peut facilement

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. 48, p. 3, 1887.

montrer qu'il contient de l'acide crotonique en traitant le dernier quart de l'acide distillé par du brome.

Le brome, en tombant dans cet acide, produit un vif échauffement et la couleur du brome disparaît. En ajoutant du brome jusqu'à ce que la couleur de celui-ci persiste, chauffant pour chasser l'excès de brome, traitant par un excès de soude, puis par l'acide sulfurique et agitant avec de l'éther, on obtient, par évaporation de l'éther et abandon au-dessus de l'acide sulfurique, une substance cristalline, qui ne peut être que l'acide monobromocrotonique résultant de l'action de la soude sur l'acide dibromobutyrique, qui provient lui-même de l'action du brome sur l'acide crotonique contenu dans le mélange. Ayant trop peu de matière à ma disposition, l'analyse du produit n'a pas été faite.

Le liquide non distillé, d'où l'on a séparé par la distillation les acides volatils qu'il contenait, étant agité avec de l'éther, cède à ce dissolvant de l'acide α-oxybutyrique. Cet acide est le produit principal de la réaction.

L'acide α-oxybutyrique a été caractérisé à l'aide des propriétés et de la composition de son sel de baryum et de son sel de zinc.

Le sel de baryum est presque insoluble dans l'alcool et fournit à l'analyse 39,62 0/0 Ba ; l'oxybutyrate de barym exige 39,99 0/0 Ba.

Le sel de zinc se dépose de sa solution aqueuse en petits mamelons renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation qu'il perd à 110°. La détermination de l'eau de cristallisation a donné 11,51 0/0 d'eau ; l'oxybutyrate de zinc avec 2 molécules d'eau exige 11,75 0/0 d'eau.

Enfin ce sel est insoluble, et, soumis à l'analyse, il répond parfaitement à la composition de l'oxybutyrate de zinc.

	Calculé.	Trouvé.
C^8	35.40	34.99
H^{14}	5.16	5.25
Zn	24.04	23.86
O^6	35.40	»
	100.00	

Le liquide aqueux, d'où l'acide α-oxybutyrique a été extrait par l'éther, étant traité par l'oxyde d'argent pour enlever l'acide bromhydrique qu'il contient, puis par l'hydrogène sulfuré, pour enlever l'excès d'argent, et concentré, ne fournit qu'un sirop peu abondant présentant une réaction acide. Ce sirop, additionné d'acide chlorhydrique, de chlorure de platine, concentré et repris par l'alcool et l'éther, n'abandonne que 3 grammes environ de chloro-

platinate (l'opération avait porté sur 200 grammes d'éther bromobutyrique). Ce chloroplatinate, repris par l'eau, cristallise en octaèdres. Il renferme 29,56 0/0 de Pt; le chloroplatinate de tétraéthylammonium renferme 29,45 0/0 de Pt.

Le liquide éthéro-alcoolique, d'où le chloroplatinate s'est déposé, étant évaporé et privé de platine par l'hydrogène sulfuré, fournit encore, après neutralisation par la baryte et addition de sulfate de zinc, une petite quantité d'oxybutyrate de zinc.

L'action de la triéthylamine sur l'éther bromobutyrique fournit donc, comme produit principal de la réaction, de l'acide α-oxybutyrique en abondance; il se produit, en outre, un peu d'acide butyrique et d'acide crotonique; enfin il se forme une très faible quantité de l'hydrate de tétra-éthylammonium. Mais il ne se produit pas trace de bétaïne.

Cette réaction est donc comparable presque en tout point à l'action de la triéthylamine anhydre sur l'acide bromo-α-butyrique, avec cette différence toutefois que l'action de l'éther bromobutyrique sur la triéthylemine fournit d'une manière certaine de l'acide crotonique qu'il est facile de caractériser, tandis que l'action de l'acide bromobutyrique sur la triéthylamine anhydre ne fournit que des traces d'acide crotonique.

En faisant réagir la triéthylamine sèche en excès (3 mol.) sur l'éther α-bromopropionique (1 mol.), on constate qu'à froid, il se produit un commencement de réaction, indiquée par la formation d'un faible précipité de bromhydrate de triéthylamine. A la température ordinaire, la réaction se continue lentement. Pour la terminer, on chauffe en vase clos à 100° pendant vingt-quatre heures. La masse se remplit de cristaux, mais il reste un liquide. Ce liquide est formé par la triéthylamine employée en excès et par un éther. Quant aux cristaux, ils sont formés par du bromhydrate de triéthylamine.

En traitant le tout par un excès de baryte bouillante pour saponifier l'éther et décomposer le bromhydrate de triéthylamine, distillant pour recueillir la triéthylamine, précipitant exactement la baryte par l'acide sufurique, puis agitant avec de l'éther, on extrait une grande quantité d'acide lactique qu'on caractérise à l'aide de ses sels de baryum et de zinc.

La solution aqueuse, d'où l'on a enlevé par l'éther la majeure partie de l'acide lactique qu'elle contenait, étant traitée par l'oxyde d'argent pour enlever l'acide bromhydrique, puis par l'hydrogène sulfuré et évaporé, fournit une petite quantité d'un résidu sirupeux. Celui-ci, additionné de chlorure de platine, d'un peu d'acide

chlorhydrique, évaporé et repris par l'alcool, fournit quelques grammes de chloroplatinate, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau.

On sépare ainsi deux chloroplatinates. L'un en gros cristaux d'un rouge orangé ; c'est du chloroplatinate de tétraéthylammonium. Il a fourni, en effet, à l'analyse 29,68 0/0 Pt ; le chloroplatinate de tétraéthylammonium exige 29,45 0/0 Pt.

L'autre chloroplatinate cristallise en aiguilles et en tables paraissant appartenir au système clinorhombique. Ce sel est d'un jaune légèrement orangé ; il s'effleurit à l'air, et sa poussière est d'un jaune franc. A l'analyse, il répond parfaitement à la composition du chloroplatinate de la bétaïne propionique éthylée, dont la formule est :

$$\left[\begin{array}{c} CH^3\text{-}CH\text{-}CO\text{-}OH \\ | \\ Cl\text{-}Az{\equiv}(C^2H^5)^2 \end{array}\right]^2 .PtCl^4.$$

	Calculé.	Trouvé.
C^{18}	28.46	28.43
H^{40}	5.27	5.39
Pt	26.22	26.04

L'action de la triéthylamine sur l'éther bromopropionique fournit donc, comme produit principal de la réaction, de l'acide lactique. Il se produit, en outre, une très faible quantité d'hydrate de tétraéthylammonium ; mais il se forme une petite quantité de bétaïne (200 grammes d'éther bromopropionique ont fourni 2 grammes environ de chloroplatinate de cette base). J'ai été plus heureux en cela que Brühl qui, en faisant agir l'éther α-chloroproprionique sur la triéthylamine, n'avait pu obtenir de bétaïne (1).

Il résulte de ce qui précède que la triéthylamine, en agissant sur les éthers monochlorés et monobromés, ne fournit facilement une bétaïne qu'avec l'éther monochloracétique ; avec l'éther bromopropionique, il ne se forme qu'une trace de bétaïne, et avec l'éther α-bromobutyrique, il ne s'en forme pas trace.

N° 96. — Sur l'analyse des méthylanilines ; par M. H. GIRAUD.

Le *Bulletin de la Société chimique* (3e série, t. 1, p. 596) renferme une note de MM. Reverdin et de la Harpe sur un procédé de dosage de la monométhylaniline, qui consiste à faire réagir un poids connu d'anhydride acétique sur la méthylaniline à essayer ; après réaction, on ajoute de l'eau et on mesure l'excès d'anhy-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. [illegible], p. [illegible].

dride transformé en acide acétique par un titrage acidimétrique.

Cette méthode exige l'emploi d'anhydride acétique absolument pur, qu'il est difficile de se procurer et difficile de conserver, car il s'hydrate assez facilement. De plus, il est assez volatil, et sa réaction sur la méthylaniline dégageant beaucoup de chaleur, on est exposé à une perte pendant le mélange des liquides.

Je me sers depuis deux ans d'un mode opératoire qui met à l'abri de ces causes d'erreurs. Il consiste à étendre l'anhydride acétique de dix volumes de diméthylaniline. Cette liqueur titrée se conserve très bien, la diméthylaniline ne réagissant aucunement sur l'anhydride acétique. On prend une fois pour toutes le titre acidimétrique de cette liqueur sur 10 centimètres cubes avec une solution de baryte titrée, en se servant comme indicateur du tournesol ou de la phtaléine. La diméthylaniline, étant insoluble dans l'eau, reste en suspension pendant le titrage; il faut donc faire l'opération dans un flacon et agiter vivement le liquide; mais les virages sont bien nets, malgré l'opacité du liquide, et il n'est pas besoin d'attendre l'éclaircissement par le repos.

Quoique la diméthylaniline soit très nettement basique, sa présence ne trouble pas le titrage acidimétrique, car toutes les amines aromatiques sont sans action sur la phtaléine et le tournesol, et leurs sels dissous se comportent comme si tout l'acide était libre (sans ce fait, la méthode de MM. Reverdin et de la Harpe ne pourrait pas s'appliquer quand la méthylaniline à essayer contient de la diméthylaniline). Pour faire une analyse, on mélange 1 gramme de la méthylaniline à essayer avec 10 centimètres cubes de la liqueur acétique dans un flacon sec bouché; après une heure de contact, on ajoute de l'eau et on prend le titre comme ci-dessus. La différence entre ce titre et le titre primitif de la liqueur acétique correspond à la méthylaniline ou à l'aniline cherchée. J'ai ainsi obtenu des résultats exacts à 2 millièmes près. Ce procédé s'applique aussi bien à l'aniline qu'à la monométhylaniline. Si elles coexistent toutes deux, le chiffre trouvé correspond à leur somme, et il faut doser la mono- par le procédé Nölting pour arriver à la connaissance complète du mélange.

Dans la même note, les auteurs ont observé dans le dosage de la monométhylaniline par le procédé Nölting la formation de nitro- et de nitroso-nitrosamine. Il est probable que ce résultat est dû à ce qu'ils emploient un grand excès de nitrite (12gr,5 au lieu de 6gr,5 exigés par 10 grammes de monométhylaniline). J'ai remarqué que si l'on a soin de maintenir un excès de glace pendant toute l'opération, de verser d'abord l'éther dans la liqueur acide, puis d'un

seul couple nitrite dissous dans l'eau glacée, on obtient une nitrosamine pure et à peine colorée.

N° 97. — Sur la matière colorante des vins; par M. MONNET.

Un grand nombre de sulfures de métaux ont la propriété de retenir la matière colorante du vin de la même manière que le charbon. La décoloration a lieu, soit qu'on ajoute au vin les sulfures ou les métaux préalablement précipités, soit que ces derniers prennent naissance en présence du vin.

En général, ces corps ne cèdent la matière colorante qu'à l'alcool acidulé; le sulfure d'arsenic la cède, au contraire, très aisément à l'alcool ordinaire. La matière colorante qu'on obtient en évaporant la teinture alcoolique est violette, très soluble dans l'alcool et la glycérine, soluble dans l'eau éthérée, un peu moins soluble dans l'eau ordinaire.

Si on extrait, au moyen de l'alcool acidulé par l'acide acétique, la matière colorante retenue par le sulfure d'arsenic, et qu'on évapore cette teinture acide, on a un résidu bleu en partie soluble dans l'alcool. La matière bleue qu'on obtient, dans des conditions analogues, à l'aide du sulfure de plomb, est insoluble dans l'alcool; c'est cette matière que Mülder et M. Maumené ont pris à tort pour la matière colorante normale du vin.

Enfin il faut attribuer la couleur rouge que les chimistes prêtent généralement à la matière normale isolée à des traces d'acide retenues par cette dernière.

N° 98. — Sur une nouvelle méthode de préparation du chlorure d'acétyle et de l'acide monochloracétique; par V. AUGER et A. BÉHAL.

1. *Chlorure d'acétyle.* — Le tétrachlorure de soufre SCl^4 réagit sur l'acide acétique d'après l'équation :

$$SCl^4 + 2CH^3COOH = SO^2 + 2HCl + 2CH^3COCl.$$

Voici comment on opère :

On met dans un ballon 1 molécule de soufre ou de protochlorure de soufre, et 2 molécules d'acide acétique cristallisable. On fait passer dans le mélange un courant de chlore en refroidissant le ballon dans un mélange de glace et de sel. Lorsque le chlore n'est plus absorbé, on laisse le ballon revenir lentement à la température ordinaire, puis on distille avec un très bon réfrigérant et on recueille le produit dans un ballon entouré de glace.

Il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique et d'acide sul-

fureux, qui entraînent toujours une notable quantité de chlorure d'acide.

On rectifie le liquide qui distille avant 60°, puis, on le débarrasse d'un produit sulfuré, qu'il contient, en l'agitant avec du mercure, ou mieux, avec de la poudre de cuivre. Il passe alors pur à la distillation.

Le rendement ainsi obtenu a toujours été assez faible : 500 gr. de chlorure pour 600 grammes d'acide ; mais il est à penser que par l'emploi d'une réfrigération plus énergique, telle que l'emploi de serpentins entourés de glace, on augmenterait le rendement dans de notables proportions.

II. *Acide monochloracétique.* — La réaction se passe tout autrement, si au lieu de faire passer le chlore à froid, on le fait passer dans le mélange bouillant d'acide acétique et de soufre, dans les mêmes proportions que précédemment. Le produit principal de la réaction est de l'acide monochloracétique, mélangé d'un peu de chlorure d'acétyle.

L'absorption du chlore est complète, même pour un courant de gaz assez fort ; nous avons pu chlorurer 800 grammes d'acide en moins de douze heures avec un rendement d'environ 1 kilogramme d'acide monochloré. Nous n'avons pas remarqué la formation d'acide bichloré ; s'il s'en produit, ce ne peut être qu'à l'état de traces.

Il est facile d'expliquer la chloruration si facile de l'acide en présence du chlorure de soufre. Il suffit de remarquer qu'il se forme du chlorure d'acétyle ; or, ce dernier, soit qu'il donne naissance à de l'anhydride acétique, soit qu'il se chlorure directement, facilite beaucoup de réaction, comme on l'a, du reste, observé depuis longtemps. A la fin de la réaction, on a un mélange qui contient à la fois de l'acide monochloré, un peu de chlorure d'acétyle, et encore moins d'anhydride acétique.

Ce procédé est beaucoup plus expéditif que tous ceux qui ont été employés jusqu'à ce jour, et le produit obtenu est d'une grande pureté, même à la première distillation.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

N° 99. — Sur quelques chlorures ammoniés de mercure ; par M. G. ANDRÉ.

I. — J'ai exposé récemment (1) l'action de l'eau et de l'ammoniaque étendue sur le chloramidure de mercure ainsi que l'action

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 1, p. 317.

du sel ammoniac sur le chlorure de dimercuriammonium : je vais donner maintenant quelques détails sur l'action de divers réactifs sur le chloramidure $AzH^2.HgClHgCl^2$.

1° *Action de la chaleur.* — On sait depuis Kane que ce corps dégage, quand on le chauffe, de l'azote, de l'ammoniaque et qu'il laisse un résidu de calomel. J'ai constaté qu'à 130°, dans le vide, la décomposition commence avec dégagement lent d'azote seul ; entre 160 et 230° l'azote est accompagné d'ammoniaque, il y a environ trois fois plus de ce dernier gaz que d'azote ; au delà il se dégage surtout de l'azote. Mitscherlich a isolé un composé particulier dans l'action très ménagée de la chaleur sur le chloramidure ; c'est le chloramidure $2AzHg^2Cl$.

2° *Action des acides étendus et de certains sels.* — Kane avait reconnu que le chloramidure ne dégage, par l'action de la potasse, qu'une partie de son azote à l'état d'ammoniaque. En effet, tant que ce corps n'est pas complètement dissous et par conséquent entièrement décomposé, l'azote ne peut être dosé intégralement sous forme de AzH^3. Les acides très étendus sont sans action en ce sens que, traité ensuite par la potasse, le produit de la réaction dégage la même quantité d'ammoniaque que s'il n'avait pas subi l'influence des acides. Ainsi, chauffé pendant huit heures à l'ébullition avec de l'acide sulfurique très étendu, puis bouilli avec de la potasse, le chloramidure a fourni 4.33 0/0 d'azote ammoniacal ; chauffé en tube scellé à 225° avec le même acide étendu, il a fourni un nombre voisin du précédent. La potasse seule a donné, après une heure et demie d'ébullition, 4.21 0/0 d'azote ammoniacal (1). Mais traité, en suspension dans l'eau, par un courant prolongé de gaz H^2S, le chloramidure est décomposé et tout son azote passe à l'état de AzH^3.

Beaucoup de sels dissolvent le chloramidure : le chlorure de potassium, entre autres, fournit un procédé commode pour le dosage. On dissout à une douce chaleur le composé mercuriel dans ce chlorure avec addition d'un peu d'acide chlorhydrique pour empêcher le dégagement du gaz ammoniac, on précipite le mercure par H^2S, on recueille le sulfure par les procédés usités, puis, dans le liquide filtré et évaporé, on dose l'azote total à l'état d'ammoniaque par ébullition avec un alcali. Le nombre ainsi obtenu est exactement le même que celui que fournit le dosage par le procédé Dumas. On peut doser le chlore dans ces composés ammoniés au moyen de la chaux au rouge, ou bien, on dissout à

(1) $AzH^2.HgCl$ renferme 5.57 0/0 d'azote.

chaud le composé dans une solution de sulfate d'ammoniaque, on ajoute de l'acide acétique et on précipite le mercure par H^2S. Dans le liquide filtré et débarrassé d'hydrogène sulfuré par le sulfate ferrique, on dose le chlore.

On sait que le sel ammoniac dissout très bien le chloramidure à chaud : il se fait par refroidissement un précipité cristallin qui n'est autre qu'un chlorure ammoniacal de mercure, composé d'addition découvert par Mitscherlich, et qui se produit également lorsque dans une solution bouillante de sel ammoniac, additionnée d'ammoniaque, on verse du chlorure mercurique jusqu'à formation d'un précipité persistant :

$$AzH^2.HgCl + AzH^4Cl = (AzH^3)^2.HgCl^2.$$

II. — Millon a montré que l'action de l'eau bouillante sur le chloramidure donnait naissance au chlorure de dimercuriammonium $AzH^2.(Hg.O.Hg)Cl$. J'ai introduit peu à peu ce dernier corps, précipité fraichement, dans une solution étendue et bouillante de sel ammoniac ; une petite quantité se dissout, mais le précipité qui reste n'a pas changé de composition, contrairement à ce qui se passe à froid, où j'ai montré le changement progressif de ce chlorure en chloramidure sous l'action de l'ammoniac. L'eau *seule* agit dans ce cas et, malgré la présence du sel ammoniac, le chlorure de dimercuriammonium reste inaltéré.

III. — Au lieu de faire agir uniquement l'ammoniaque sur le sublimé, introduisons, en même temps que $HgCl^2$, une quantité équivalente de potasse de façon à former de l'oxyde jaune sur lequel nous verserons ensuite du sel ammoniac, ou bien décomposons par K^2O une partie seulement du sublimé et ajoutons de l'ammoniaque au mélange de chlorure et d'oxyde. Dans ces deux cas, ainsi que je vais l'établir par de nombreuses analyses, il se produit, partiellement au moins, le chlorure de tétramercuriammonium $AzHg^2Cl$ de Weyl (1) préparé par cet auteur en faisant agir l'ammoniaque liquide sur l'oxychlorure $HgCl^2.3HgO$. Or, en solution aqueuse, ce corps, qui prend naissance dans les réactions que j'ai étudiées, par suite de la présence d'une certaine quantité d'oxyde, ne peut exister seul ; car, d'un autre côté, l'ammoniaque et le chlorure mercurique tendent à donner du chloramidure ; celui-ci, décomposé plus ou moins totalement par l'eau, fournit du chlorure de dimercuriammonium AzH^2 (Hg.O.Hg)Cl. De sorte que, dans la plupart des cas, on doit admettre, dans les précipités

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. 131, p. 524.

complexes que je vais examiner, la présence des trois corps : $AzHg^2Cl$, $AzH^2.HgCl$, $AzH^2(Hg.O.Hg)Cl$. Une autre preuve de la présence du corps $AzHg^2Cl$ est la suivante : l'analyse, répétée bien des fois et faite par diverses méthodes des produits que j'ai préparés, me fournit une quantité de mercure très supérieure à 85.5 0/0 à côté d'une quantité de chlore un peu supérieure à 7.5 0/0. Ces nombres ne peuvent donc s'accorder avec la formule du chlorure de dimercuriammonium (Hg=85.57 ; Cl=7.59 0/0). Pour des raisons que je vais donner dans la suite, il faut admettre dans certains de mes précipités l'existence du chloramidure ; or, la quantité de mercure que renferme celui-ci (Hg = 79.52 ; Cl = 14.12 0/0), étant bien plus faible que celle du chlorure de dimercuriammonium, on doit penser qu'il existe un composé plus riche en mercure que ce dernier chlorure lui-même : c'est le chlorure de tétramercuriammonium $AzHg^2Cl$, lequel renferme Hg = 88.99 ; Cl = 7.89 0/0. Les réactions que je vais exposer et les analyses qui s'y rattachent s'expliquent alors aisément. J'ai opéré en liqueur étendue (1/8 de molécule = 1 litre) et à froid, sauf indication contraire.

IV. — *Action de l'oxyde jaune de mercure fraîchement précipité sur le sel ammoniac.* — Je mélange 200 centimètres cubes de la solution de sublimé avec 200 centimètres cubes de potasse, puis, sur le précipité jaune ainsi formé, je verse 200 centimètres cubes de sel ammoniac. A mesure qu'on agite, la teinte jaune du début pâlit ; après deux heures le précipité est tout à fait blanc : à ce moment la transformation est complète. Je filtre, je lave avec 600 centimètres cubes d'eau froide et je sèche à 110°. L'analyse des eaux de décantation et de lavage indique que les trois cinquièmes environ seulement de l'azote du sel ammoniac se trouvent dans le précipité. La formule suivante rend compte de la réaction :

$$5AzH^4Cl + 5HgCl^2 + 5K^2O = 2AzH^4Cl + 10KCl + 5H^2O + 2AzHg^2Cl + AzH^2.HgCl.$$

Or chaque fois qu'il y a du sel ammoniac en présence du chlorure de tétramercuriammonium, celui-ci semble disparaître, au moins en partie, conformément à l'expression :

$$AzHg^2Cl + AzH^4Cl = 2AzH^2.HgCl \text{ (1)}.$$

En appliquant cette réaction à l'avant-dernière équation, et en

(1) Un *grand excès* de sel ammoniac peut, en effet, faire disparaître complètement le chlorure de tétramercuriammonium. Je mélange 200 centimètres cubes de sublimé et 200 centimètres cubes de potasse et j'y ajoute 200 centimètres

tenant compte de la décomposition par l'eau du chloramidure avec formation de chlorure de dimercuriammonium, on voit que la formule du précipité peut être représentée par :

$$AzHg^2Cl + 2AzH^2.HgCl + AzH^2(Hg.O.Hg)Cl;$$

l'analyse répond bien à cette formule (1).

Mais si dans la réaction précédente on mélange d'abord le sel ammoniac et le sublimé, puis qu'on verse la potasse, le précipité, jaune très pâle dès le début, ne change pas de teinte. Recueilli après plusieurs heures et même après quelques minutes seulement d'agitation, il est formé de molécules égales des trois chlorures : $AzHg^2Cl + AzH^2.HgCl + AzH^2(Hg.O.Hg)Cl$ (2).

V. — Moins il y a de sel ammoniac en excès et plus il se produit de chlorure de tétramercuriammonium. Ainsi, je mélange 300 centimètres cubes de sublimé avec 300 centimètres cubes de K^2O et j'ajoute ensuite 200 centimètres cubes de sel ammoniac. n'est qu'après trois heures d'agitation que le précipité devient presque blanc. En ce cas, un quart de l'azote seulement demeure en solution et le précipité, séché à 110°, répond à la formule: $2AzHg^2Cl + AzH^2.HgCl + AzH^2(Hg.O.Hg)Cl$ (3).

On obtient le même corps en mélangeant d'abord 300 centimètres cubes de sublimé avec 200 centimètres cubes de AzH^4Cl, puis

de sel ammoniac (53gr,5 = 1 litre, solution huit fois plus concentrée). Après cinq heures d'agitation, la teinte jaune, qui est devenue plus pâle, n'a pas encore disparu. Je laisse en contact pendant trois jours et, au bout de ce temps, je lave à l'eau froide et je sèche à 110° le précipité devenu tout à fait blanc. Celui-ci n'est autre que le chloramidure $AzH^2.HgCl$, ainsi que le montre l'analyse.

Il semble que cette expérience soit en contradiction avec celle que j'ai citée plus haut; ainsi la coloration jaune ne disparaît qu'après plusieurs heures en présence d'un grand excès de sel ammoniac, tandis qu'en présence d'une seule molécule de AzH^4Cl pour une molécule de $HgCl^2$ cette coloration disparaît au bout de deux heures seulement. Je ferai remarquer que dans le cas où on introduit un excès de sel ammoniac la transformation est bien plus profonde, puisqu'il y a changement en chloramidure non seulement du chlorure de tétramercuriammonium mais encore de celui de dimercuriammonium. La persistance de la teinte jaune pendant plusieurs heures doit être probablement attribuée à cette série de transformations.

(1) Calculé : Hg = 84.50; Cl = 10.00; Az = 3.94. — Trouvé : Hg = 84.83, 84.80; Cl = 10.01; Az = 3.47.

(2) Calculé : Hg = 85.58; Cl = 9.11; Az = 3.59. — Trouvé : Hg = 85.91, 85.79, 85.86, 85.78; Cl = 9.10, 9.46; Az = 3.08.

(3) Calculé : Hg = 86.52; Cl = 8.77; Az = 3.46. — Trouvé : Hg = 86.38, 86.61; Cl = 8.73; Az = 3.04.

ajoutant 300 centimètres cubes K^2O. Le précipité est d'une couleur jaune très pâle dès le début (1).

VI. — Voyons ce qui se passe lorsqu'on opère à l'ébullition.

Le chlorure de Weyl étant stable aussi bien en présence de l'eau froide que de l'eau bouillante ne sera pas détruit. Ce chloramidure ne peut exister à cette température, il se transforme en chlorure de dimercuriammonium. Nous devons donc avoir un mélange de ce dernier corps et du chlorure $Az.Hg^2Cl$. En effet, volumes égaux (150cc) de sublimé et de potasse sont portés à l'ébullition, puis on ajoute 150 centimètres cubes de sel ammoniac et on fait encore bouillir quelques minutes. Le précipité jaune foncé pâlit mais reste nettement jaune ; on filtre, on lave le produit et on le sèche à 110°. Les eaux de lavage contiennent la moitié de l'azote employé et l'équation de la réaction doit être la suivante :

$$4AzH^4Cl + 4K^2O + 4HgCl^2 = 2AzH^4Cl + 8KCl + 3H^2O + AzHg^2Cl + AzH^2(Hg.O.Hg)Cl.$$

C'est bien le corps à molécules égales

$$AzHg^2Cl + AzH^2(Hg.O.Hg)Cl,$$

qui se produit dans ces conditions (2).

VII. — L'étude de l'action du sel ammoniac, alors que celui-ci n'est pas en grand excès, sur l'oxyde jaune de mercure vient de me conduire à admettre dans les corps qui prennent naissance la présence des trois chlorures :

$$AzHg^2Cl, \quad AzH^2.HgCl, \quad AzH^2(Hg.O.Hg)Cl,$$

Mais lorsque le chlorhydrate d'ammoniaque n'existe pas, comme dans quelques-unes des expériences qui vont suivre, ou lorsqu'il ne se forme pas dans le cours de la réaction, les précipités ne renferment que le chlorure de Weyl et le chlorure de dimercuriammonium et cela aussi bien à froid qu'à l'ébullition.

VIII. *Action de l'ammoniaque sur un mélange de chlorure et d'oxyde de mercure.* — Mélangeons 200 centimètres cubes de sublimé avec 150 centimètres cubes de potasse de façon à laisser du chlorure mercurique libre et versons sur le mélange 100 centimètres cubes d'ammoniaque. L'agitation fait disparaître peu à peu la teinte jaune foncé. Après une heure et demie le précipité est blanc, à peine jaunâtre. On le filtre, on le lave à l'eau froide et on le sèche à 110° (3).

(1) Trouvé : Hg = 86.20, 86,23 ; Cl = 8.99 ; Az = 3.27.

(2) Calculé : Hg = 87.24 ; Cl = 7.74 ; Az = 3.05. — Trouvé : Hg = 87.39 ; Cl = 8.21 ; Az = 2.91.

(3) Le même corps se produirait si on versait le chlorure mercurique sur un mélange de potasse et d'ammoniaque dans les mêmes proportions que plus haut.

Les eaux de décantation et de lavage sont neutres, elles ne renferment pas d'azote. L'équation de la réaction peut donc être écrite :

$$4HgCl^2 + 3K^2O + 2AzH^3 = AzHg^2Cl + AzH^2(Hg.O.Hg)Cl + 6KCl + 2H^2O.$$

Or, c'est bien le composé à molécules égales qui s'est formé ainsi que le montre l'analyse : j'ai signalé déjà plus haut ce composé, lequel prend naissance quand on fait agir à l'ébullition le sel ammoniac sur l'oxyde jaune. Il est très stable : en effet, chauffé à 140° pendant deux heures dans un courant d'air sec, il n'est modifié en aucune façon. L'ébullition même *prolongée* ne l'altère pas (1).

Ce dernier corps ne pouvant contenir de chloramidure, celui préparé à froid n'en contient donc pas davantage puisque nous trouvons leurs deux formules identiques.

IX. *Action du chlorure mercurique sur un mélange de potasse et d'ammoniaque.* — Faisons d'abord en sorte qu'il y ait un excès d'ammoniaque et de chlorure mercurique, et, dans un mélange de 300 centimètres cubes de potasse et de 600 centimètres cubes d'ammoniaque, versons 600 centimètres cubes de $HgCl^2$. Après agitation le précipité, d'abord jaune foncé, a pâli, puis est devenu blanc ; on l'a filtré et lavé après trois heures (2). On trouve dans les eaux de lavage un tiers environ de l'azote sous forme de sel ammoniac, aussi le chloramidure reparaît-il et la formule qui rend le mieux compte de l'analyse est la suivante :

$$AzHg^2Cl + 2AzH^2.HgCl + AzH^2(Hg.O.Hg)Cl \ (3).$$

Si nous mettons seulement l'ammoniaque en excès de façon qu'il ne se produise plus de sel ammoniac dans les eaux de décantation, alors la quantité de mercure que renferme le précipité devient plus élevée et le chloramidure disparaît. On obtient le même résultat, soit qu'on verse le sublimé dans le mélange de potasse et d'ammoniaque, soit qu'on verse la potasse dans le mélange de chlorure et d'ammoniaque.

Dans ces deux cas les nombres obtenus par l'analyse concordent bien avec la formule $AzHg^2Cl + 2AzH^2(Hg.O.Hg)Cl$ (4).

(1) Calculé : Hg = 87.24 ; Cl = 7.74 ; Az = 3.05. — Trouvé : Hg = 87.12, 87.34, 87.28 ; Cl = 7.67, 7.70 ; Az = 3.25.

(2) La réaction est achevée après quelques minutes d'agitation, comme je l'ai constaté en filtrant le précipité sitôt rassemblé.

(3) Calculé : Hg = 84.50 ; Cl = 10.00 ; Az = 3.94. — Trouvé : Hg = 84.66 ; Cl = 10.10 ; Az = 3.60.

(4) Calculé : Ag = 86.67 ; Cl = 7.69 ; Az = 3.03. — Trouvé : Hg = 86.50 Cl = 7.65, 7.43 ; Az = 3.26.

X. — Voyons maintenant l'action de la potasse sur le chloramidure de mercure à froid. Je verse 200 centimètres cubes de sublimé dans 400 centimètres cubes d'ammoniaque et, lorsque le sublimé est rassemblé, je le lave rapidement par décantation avec une quantité d'eau ménagée, puis, pour quatre molécules de chloramidure, j'ajoute une molécule de potasse : pas de changement appréciable dans la coloration du précipité au moment où l'alcali y est versé. Après une heure et demie de contact et d'agitation, on filtre, on lave et on sèche le précipité à 110°. L'analyse montre que les eaux de lavage renferment un peu moins de la moitié de l'azote du chloramidure sous forme d'ammoniaque libre, comme s'il se passait la réaction :

$$K^2O + 4AzH^2.HgCl = 2AzHg^2Cl + 2KCl + 2AzH^3 + H^2O.$$

Il existe également une certaine quantité d'azote à l'état de sel ammoniac : en effet le chloramidure, en même temps que la potasse agissait sur lui en donnant le chlorure de Weyl, a été attaqué également par l'eau avec formation de $AzH^2(Hg.O.Hg)Cl$ et de AzH^4Cl. L'analyse du précipité fournit des nombres qui se rapprochent beaucoup de ceux de la formule indiquée dans le paragraphe précédent : $AzHg^2Cl + 2AzH^2(Hg.O.Hg)Cl$ (1).

XI. — Les corps dont je viens de faire l'étude possèdent donc une composition complexe : je pense avoir donné des raisons suffisantes de l'existence du chlorure de Weyl dans ces corps. De plus, je crois devoir le répéter, dans toutes les réactions que j'ai exposées il existe à un moment donné du chlorure mercurique et de l'ammoniaque en présence ; par conséquent il doit se former du chloramidure plus ou moins décomposé ensuite par l'eau.

Ce chloramidure persiste dans le précipité s'il se forme dans la liqueur du sel ammoniac par suite de la réaction ; sinon le précipité ne renferme que le chlorure de Weyl et le chlorure $AzH^2(Hg.O.Hg)Cl$ (2).

Le sel ammoniac, en grand excès et par un contact prolongé,

(1) Trouvé : Hg = 86.76, 86.62 ; Cl = 8.01 ; Az = 3.11.

(2) On écrit parfois ce chlorure : $AzHg^2Cl.H^2O$; ce qui en ferait un hydrate du chlorure de Weyl. Mais l'eau ne préexiste pas dans ce composé, on ne peut le déshydrater sans le détruire entièrement.

Toutefois l'action de l'eau bouillante sur ce chlorure paraît donner naissance à un mélange dans lequel entre une certaine proportion du chlorure de Weyl : plus on prolonge l'ébullition et plus on trouve de ce dernier chlorure. Cependant cette action (qu'on pourrait appeler dans ce cas une déshydratation) est limitée. Voici deux expériences à l'appui :

Du chlorure de dimercuriammonium fraîchement préparé est soumis à

décompose le chlorure de Weyl lui-même en donnant seulement du chloramidure, ainsi que je l'ai montré plus haut.

Cette nouvelle action du sel ammoniac est à rapprocher de celle que j'ai étudiée antérieurement et qui consistait dans la décomposition du chlorure de dimercuriammonium $AzH^2(Hg.O.Hg)Cl$ avec formation de chloramidure $AzH^2.HgCl$.

N° 100. — Sur quelques dérivés de l'acide lactarique; par M. Philippe CHUIT.

Dans une étude (1) sur le *lactarius piperatus* que j'ai faite avec M. R. Chodat, nous signalions dans ce champignon, très abondant dans nos contrées, la présence d'un acide gras de la formule $C^{15}H^{30}O^2$, pour lequel nous avons proposé le nom d'*acide lactarique*.

J'ai pu m'assurer que cet acide est identique avec celui trouvé par Thörner (2) dans l'*agaricus integer*.

Très analogue comme propriétés et comme aspect avec les acides palmitique et stéarique, il est cependant à l'état libre et non combiné, comme le sont ces derniers dans la plupart des cas, avec la glycérine. Il est toutefois intéressant de remarquer qu'un autre alcool polyatomique, la mannite, se trouve dans l'agaricus integer, mais il est également à l'état libre.

On peut extraire assez facilement l'acide lactarique du champignon en soumettant celui-ci à l'action de la presse, et en extrayant le résidu par l'éther ou par l'alcool bouillant. Dans ce dernier cas, la mannite entre également en solution : aussi est-il nécessaire, après avoir évaporé l'alcool, de reprendre l'acide par l'éther. Il est encore mélangé, comme du reste si l'on extrait directement le champignon par l'éther, avec une petite quantité d'une substance brune poisseuse, de goût très poivré, dont on le débarrasse aisément par cristallisation dans l'alcool.

l'ébullition avec 1 litre d'eau : 1° pendant cinq minutes et 2° pendant trente minutes.

Dans le premier cas, on a trouvé pour la composition du précipité séché à 110° : Cl = 7.56; Hg = 86.36, 86.31; Az = 3.01 et dans le second cas : Cl = 7.57; Hg = 86.69; 86.62; Az = 2.93. La première analyse concorde avec la formule : $AzHg^2Cl + 3AH^2(Hg.O.Hg)Cl$ qui exige : Cl = 7.67; Hg = 86.39; Az = 3.02, et la seconde avec la formule : $AzHg^2Cl + 2AzH^2(Hg.O.Hg)Cl$ qui exige : Cl = 7.69; Hg = 86.67; Az = 3.03. L'action de l'eau bouillante prolongée au delà de trente minutes ne va pas plus loin.

(1) *Arch. des sciences phys. et nat. de Genève*, t. 21, p. 485.

(2) *Ber. der D. ch. G.*, 1879, p. 1635.

Sa proportion dans le *lactarius piperatus* est assez considérable. (7,5 0/0 du champignon desséché.)

Analyse.

Substance..	0,2249
CO^2..	0,6132
H^2O..	0,2495

	Trouvé.	Calculé pour $C^{15}H^{30}O^2$.
C 0/0........................	74.34	74.38
H 0/0........................	12.32	12.39

Sa formule et ses propriétés le rattachent évidemment à la série des acides gras saturés : c'est l'homologue inférieur de l'acide *palmitique et l'isomère des acides* pentadécylique et isocétinique.

Il est très soluble dans l'alcool chaud qui, par refroidissement, le laisse déposer en magnifiques feuillets blancs argentés; quelquefois cependant, suivant que la cristallisation est plus ou moins rapide, les feuillets deviennent très allongés et ressemblent un peu, au premier abord, à des aiguilles; il est également assez facilement soluble dans l'éther, le chloroforme, l'alcool méthylique, le sulfure de carbone, la benzine, surtout lorsque ces dissolvants sont tièdes; très peu soluble dans l'alcool ordinaire et la ligroïne à froid, et insoluble dans l'eau.

Sels.— Les sels de l'acide lactarique sont extrêmement difficiles à obtenir purs; on obtient presque toujours des mélanges de sels neutres et acides; aussi, n'ayant guère qu'une quantité assez faible d'acide pour faire mes essais, je n'ai pu faire une étude un peu complète de ces sels. Ils se forment d'une manière générale lorsqu'on met l'acide ou les sels alcalins, en solution alcoolique, en présence de bases ou de sels pouvant donner lieu à une double décomposition.

Ces sels ne renferment pas d'eau de cristallisation.

Les lactarates alcalins sont un peu solubles dans l'eau chaude, qui les décompose en formant une mousse analogue à celle du savon.

Sel de sodium. — Le sel de sodium, qui se prépare en ajoutant un peu de soude caustique à une solution alcoolique de l'acide, est assez difficile à obtenir cristallisé; il a, en effet, la tendance à se prendre en masses translucides très volumineuses; on peut cependant l'avoir en petites paillettes blanches très onctueuses, se décomposant vers 250° en fondant partiellement, mais il faut dans

ce but employer des solutions alcooliques très étendues. C'est un sel neutre.

Analyse du lactarate de Na *chauffé à* 100°.

Substance		0,1790
SO^4Na^2		0,1192
	Trouvé.	Calculé pour $C^{15}H^{29}O^2Na$.
Na 0/0	8.06	8.71

Sels de potassium. — *Sel neutre.* — Le lactarate neutre de potassium cristallise aisément d'un mélange de solutions alcooliques de potasse caustique et d'acide lactarique et constitue de jolies paillettes blanches à éclat argenté commençant à se décomposer sans fondre vers 245°.

Analyse du lactarate acide de K *chauffé à* 100°.

Substance		0,2795
SO^4K^2		0,0855
	Trouvé.	Calculé pour $C^{15}H^{29}O^2K$.
K 0/0	13.70	13.81

Sel acide. — Il se forme lorsqu'on dissout le sel neutre dans beaucoup d'eau chaude et cristallise de la solution aqueuse en paillettes satinées, très légères, fondant vers 110°; il s'obtient également en faisant bouillir l'acide avec une solution étendue de potasse caustique. Le sel qui en résulte, recristallisé dans l'alcool, puis séché à 100°, a donné à l'analyse une quantité de potassium un peu trop faible :

Analyse.

Substance		0,5460
SO^4K^2		0,0822
	Trouvé.	Calculé pour $C^{15}H^{29}O^2K.C^{15}H^{30}O^2$.
K 0/0	6.74	7.47

Sel d'ammonium. — Le lactarate d'ammonium se présente sous forme de feuillets blancs allongés et enchevêtrés, un peu solubles dans l'éther et fondant à 92° lors de leur première fusion ; ils se décomposent peu à peu en fondant avec perte d'ammoniaque, et leur point de fusion est abaissé jusqu'à celui de l'acide.

Une ébullition vive avec de l'eau décompose de même le sel d'ammonium d'une manière assez rapide.

Sel de calcium. — Lorsqu'on ajoute une solution alcoolique de

chlorure de calcium à la solution de l'acide ou à celle d'un sel alcalin dans l'alcool chaud, il se précipite, immédiatement en partie et complètement par refroidissement, sous forme de petites paillettes nacrées. Ce sel est insoluble dans l'eau, qui le précipite de ses solutions alcooliques en flocons blancs.

Sel de baryum. — En précipitant une solution de l'acide par le chlorure de baryum, on obtient un sel blanc amorphe, devenant pâteux vers 259-270°, mais en brunissant un peu. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Thörner donne plusieurs analyses de ce sel, fournissant toutes des résultats différents. Je n'ai pas été plus heureux, et comme celles de Thörner, mes analyses montrent que la composition du précipité barytique varie dans d'assez notables proportions :

	Trouvé.		Calculé
	I.	II.	pour $(C^{15}H^{29}O^{2})^{2}Ba$.
Ba 0/0	23.21	24.33	22.13

Sel de plomb. — Il cristallise, en minces feuillets transparents, d'un mélange de solutions alcooliques d'acide lactarique et d'acétate de plomb. Après lavage à l'eau distillée, pour enlever l'excès d'acétate de plomb, puis recristallisation dans l'alcool, il a été séché dans le dessiccateur.

Il ne perd pas de son poids à 100°, ni à 120°. Ce sel fond à 114° en un émail blanc, qui se solidifie très peu au-dessous de cette température.

Analyse.

Substance	0,2497
Pb	0,0691

	Trouvé.
Pb 0/0	27.67

Thörner avait déjà trouvé pour ce sel 27,73 0/0 de plomb ; sa formule n'est pas celle d'un sel neutre $(C^{15}H^{29}O^{2})^{2}Pb$, qui contiendrait 30,04 0/0 de plomb, et à laquelle Thörner l'avait rattaché en le considérant comme impur ; ayant obtenu les mêmes résultats que cet auteur pour l'analyse et le point de fusion de ce sel, je pense que c'est plutôt un lactarate acide complexe, et qu'on doit lui attribuer la formule $[(C^{15}H^{29}O^{2})^{2}Pb]^{4}.C^{15}H^{30}O^{2}$. Ce sel demande théoriquement 27,62 0/0 de plomb.

Éther méthylique $C^{15}H^{29}O^{2}.CH^{3}$. — Il s'obtient facilement en dirigeant, jusqu'à saturation, un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec, dans une solution tiède de l'acide dans l'alcool méthy-

lique ; l'éther vient bientôt former une couche huileuse à la surface du liquide, et se prend en une masse cristalline dès qu'il y a refroidissement du mélange.

L'alcool chaud le dissout passablement; il est moins soluble à froid et cristallise en larges paillettes blanches transparentes, fondant à 38° et se solidifiant déjà à 35°. La ligroïne et l'éther sont aussi de bons dissolvants de cette substance.

L'ébullition vive, pendant quelques instants, avec de l'eau ne le saponifie pas, mais bien celle avec une solution étendue de soude caustique.

Analyse.

Substance	0,1474
CO^2	0,4053
H^2O	0,1665

	Trouvé.	Calculé pour $C^{16}H^{32}O^2$.
C 0/0	74.97	75.00
H 0/0	12.55	12.50

ÉTHER ÉTHYLIQUE $C^{15}H^{29}O^2.C^2H^5$. — Il a été préparé d'une façon tout à fait semblable et purifié par cristallisation dans l'alcool; il est très soluble dans l'alcool chaud, l'alcool méthylique, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, qui le laissent cristalliser en jolies paillettes blanches fondant à 35°,5, et donnant déjà une masse cristalline par refroidissement vers 30°.

Analyse.

Substance	0,1528
CO^2	0,4253
H^2O	0,1757

	Trouvé.	Calculé pour $C^{17}H^{34}O^2$.
C 0/0	75.85	75.55
H 0/0	12.77	12.59

AMIDE $C^{15}H^{29}O.AzH^2$. — La *lactaramide* a été obtenue par la méthode indiquée par Hofmann pour la stéaramide (1), en chauffant à 180-200°, pendant deux heures, l'éther méthylique et l'acide lactarique avec une solution aqueuse d'ammoniaque :

$$C^{15}H^{29}O^2.CH^3 + AzH^3 = \underbrace{C^{15}H^{29}O.AzH^2}_{\text{Lactaramide.}} + CH^3OH.$$

Le produit de la réaction, qu'on trouve sous forme d'une croûte

(1) *Ber. dor D. ch. G.*, 1882, t. 15, p. 984.

cristalline, est lavé avec de l'eau pour enlever l'excès d'ammoniaque, puis dissous dans l'alcool bouillant. Il cristallise en jolies petites aiguilles rhombiques incolores, peu solubles dans l'éther, insolubles dans l'eau et ayant leur point de fusion à 108°.

Ce corps se transforme assez rapidement par hydratation en sel d'ammoniaque, si, dans la préparation, la température de 200° est un peu dépassée; dans ce dernier cas, il est bon d'ajouter un peu d'acide chlorhydrique au produit, et d'extraire l'acide lactarique mis ainsi en liberté au moyen d'un peu d'éther.

Analyse.

Combustion :	
Substance	0,1505
CO^2	0,4135
H^2O	0,1766
Dosage d'azote :	
Substance	0,1500

$8^{cc},2$; $t = 20°$; $h = 724$ millimètres.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{15}H^{29}O.AzH^2$.
C 0/0	74.95	74.70
H 0/0	13.03	12.86
Az 0/0	5.95	5.81

En mélangeant des solutions alcooliques concentrées de cette amide et d'acétate de plomb, il se produit bientôt un précipité cristallisé renfermant du plomb, mais dans une proportion beaucoup trop faible pour correspondre à la formule $(C^{15}H^{29}O.AzH)^2Pb$.

ACÉTONE $C^{14}H^{29}.CO.C^{14}H^{29}$. — En soumettant à l'action de la chaleur le sel de calcium mélangé avec un peu de chaux, ou celui de baryum, il distille et sublime en parties un corps blanc, possédant une odeur rappelant un peu celle de l'acroléine, et il reste du carbonate de calcium ou de baryum dans la cornue :

$$(C^{15}H^{29}O^2)C^2a = \underbrace{(C^{14}H^{29})^2.CO}_{\text{Lactarone.}} + CO^3Ca.$$

L'acétone qu'on obtient ainsi, et que j'ai appelée *lactarone* par analogie avec la palmitone, la stéarone, etc., a été cristallisée dans l'alcool chaud, qui la laisse déposer en feuillets blancs nacrés.

Le point de fusion de la lactarone est à 81°,5-82°,5; elle forme alors un liquide incolore commençant déjà à cristalliser à 80°,5.

Analyse.

Substance	0,1301
CO^2	0,3912
H^2O	0,1590

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{14}H^{29})^2.CO$.
C 0/0........................	82.01	82.47
H 0/0........................	13.59	13.74

J'ai réuni dans le tableau comparatif suivant les points de fusion des acides lactarique et stéarique et de quelques-uns de leurs dérivés :

	Acide lactarique.	Acide stéarique.
Acide..................	69°,5-70°	69°,2-69°,5
Éther méthylique.......	38°	38°
Éther éthylique........	33°,5	33°,7
Amide..................	108°	(107°,5) 108°,5-109°
Acétone................	81°,5-82°,5	87°,8

On est frappé, en regardant ce tableau, du grand rapprochement qu'il y a entre les points de fusion des éthers et de l'amide de ces acides, qui fondent du reste eux-mêmes, à l'état libre, presque à la même température.

Bien que les édifices moléculaires de ces acides soient inégaux, on peut remarquer que l'addition d'un même groupe y produit un déplacement du point de fusion de même valeur. Ceci a lieu pour les éthers et les amides. Au contraire, pour les acétones dans lesquelles cette condition n'est plus remplie, cette coïncidence dans la température de fusion ne se retrouve pas.

On peut voir également que la différence qui existe entre les points de fusion des éthers méthylique et éthylique de l'acide lactarique est de 4°,5, c'est-à-dire semblable à celle des éthers correspondants de l'acide stéarique (diff. = 4°,3); cette différence se retrouve presque la même pour l'acide palmitique (diff. = 3°,8), et identique pour l'acide arachique (diff. = 4°,5).

N° 101. — Recherches sur les sulfines; par M. G. PATEIN.

Nous avons émis en 1888 (*Bull.*, t. **49**, p. 678) l'opinion que, dans la préparation du sulfure de méthyle par l'action de l'éther méthyliodhydrique sur un sulfure alcalin, la réaction se passait en deux phases : dans la première, il se formerait de l'iodure de sulfine qui, dans la deuxième phase, serait ramené à l'état de sulfure méthylique par l'excès du sulfure alcalin ; on aurait, dans ce cas, les deux équations

$$3(CH^3)I + Na^2S = 2NaI + (CH^3)^3SI,$$

$$2(CH^3)^3SI + Na^2S = 2NaI + 3(CH^3)^2S.$$

Pour vérifier cette hypothèse, on a fait l'expérience suivante :

on a mélangé dans un ballon du sulfure et de l'iodure de méthyle, molécule à molécule, la température de chacun des corps étant 16° ; le ballon a été fermé par un bouchon de caoutchouc traversé par un thermomètre dont le réservoir plongeait dans le mélange ; la température de ce thermomètre s'est élevée à 27° et s'y est maintenue tant que la réaction n'a pas été complète, c'est-à-dire tant qu'il s'est formé des cristaux d'iodure de triméthylsulfine, ce qui a duré environ neuf heures ; à ce moment, le thermomètre est revenu à la température du laboratoire. Lorsqu'on mettra en présence du sulfure de sodium et de l'iodure de méthyle, il tendra donc à se faire de l'iodure de triméthylsulfine, puisque c'est la réaction qui dégage le plus de chaleur ; il reste à savoir si l'iodure de triméthylsulfine sera décomposé par le sulfure de sodium, et dans quelles conditions. Pour trancher la question, nous avons mélangé deux solutions aqueuses, l'une de monosulfure de sodium et l'autre d'iodure de triméthylsulfine, et nous avons distillé, après l'addition d'un peu d'alcool ; il passait, au-dessous de 60°, un liquide qui a été précipité par l'eau, lavé, desséché par le chlorure de calcium et redistillé ; il bouillait entre 40 et 41° et se combinait au chlorure mercurique ; c'était donc bien du sulfure de méthyle provenant de la réaction du sulfure de sodium sur l'iodure de triméthylsulfine. Il y a donc tout lieu d'admettre que la formation du sulfure de méthyle est précédée de celle de l'iodure de sulfine, au moins en grande partie, et qu'il sera toujours utile d'employer dans cette préparation un excès de sulfure alcalin. Au moment du mélange, la réaction est très énergique, mais elle ne s'achève qu'avec le concours de la chaleur.

En remplaçant dans la préparation l'iodure de méthyle par le chlorure, rien de semblable ne se produit, et il ne se forme pas de chlorure de triméthylsulfine ; mais le rendement est toujours plus faible, ce qu'il faut attribuer à ce que le chlorure de méthyle non décomposé se dégage en entraînant des vapeurs de sulfure. Ces considérations nous ont fait adopter le mode de préparation suivant : dissoudre 1 kilogramme de monosulfure de sodium dans environ 7 kilogrammes d'alcool méthylique ; placer la solution dans un grand ballon muni d'un bouchon percé de deux trous, dont l'un livre passage à un tube à brome, l'autre à un tube abducteur communiquant à un réfrigérant ; l'iodure de méthyle est placé dans le tube à brome et introduit par parties dans le ballon, car la réaction est assez vive pour qu'une partie du sulfure de méthyle distille d'elle-même. Une fois la quantité nécessaire d'iodure de méthyle introduite (800 gr. environ par 1,000 gr. de monodisul-

fure), on remplace le tube à brome par un tube à boules, et on distille au bain-marie, en ne recueillant que ce qui passe au-dessous de 50° ; le liquide distillé est recueilli dans un flacon placé dans la glace, précipité par l'eau, lavé, séché par le chlorure de calcium et redistillé ; il bout entre 40 et 42°.

Dans la préparation du sulfure d'éthyle, il convient, au contraire, de substituer le chlorure d'éthyle à l'iodure correspondant ; en effet, le chlorure et le sulfure d'éthyle ne se combinent pas, même en tubes scellés à 100°, et sont, de plus, faciles à séparer par distillation fractionnée, tandis que l'iodure et le sulfure peuvent ne pas se combiner, sinon après un temps très long, et sont très difficiles à séparer par distillation ; c'est à cela sans doute qu'il faut attribuer les différences dans les points d'ébullition indiqués : 75° pour les uns, de 90 à 95° pour les autres ; c'est ce dernier qui convient au sulfure d'éthyle pur.

Les iodures de sulfines se combinent à l'iodure mercurique ; le composé $(C^2H^5)^3SI.HgI^2$ avait seul été décrit ; nous avons trouvé pour son point de fusion 106-107°, et nous avons cherché à préparer d'autres iodomercurates de sulfines ; nous les décrirons rapidement :

I. $(CH^3)^3SI.HgI^2$. — Pour préparer ce corps, on a pris une solution aqueuse de $(CH^3)^3SI$, que l'on a traitée par un léger excès d'une solution alcoolique de chlorure mercurique ; dans ces conditions, le titre alcoolique du mélange est d'environ 50°, et il ne se produit pas de dissociation ; le sel double se dépose, on le recueille sur un filtre et on le purifie par cristallisation dans l'alcool à 90° bouillant. Il se présente alors sous la forme d'aiguilles jaune pâle, fort légères, dans lesquelles nous avons dosé le mercure (à l'état de sulfure), le carbone et l'hydrogène. Nous avons ainsi trouvé :

(1)	Matière		0,3265
	HgS		0,114
			Théorie $(CH^3)^3SI.HgI^2$.
soit	Hg 0/0	30.06	30.39
(2)	Matière		0,1876
	HgS		0,0656
			Théorie $(CH^3)^3SI.HgI^2$.
soit	Hg 0/0	30.14	30.39
(3)	Matière		0,3462
	CO^2		0,0672
	H^2O		0,0468

			Théorie.
soit	C 0/0	5.29	5.47
	H 0/0	1.50	1.36

Cet iodomercurate est presque insoluble dans l'eau et dans l'éther ; il se dissout assez bien dans l'alcool à 90°, surtout à l'ébullition.

II. $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2\\ C^2H^5\end{matrix}\right\}$ SI.HgI². — Ce corps se prépare comme le précédent. Nous y avons dosé également le mercure, le carbone et l'hydrogène :

(1)	Matière		0,267
	HgS		0,091
			Théorie.
soit	Hg 0/0	29.37	29.76
(2)	Matière		0,308
	HgS		0,105
			Théorie.
soit	Hg 0/0	29.38	29.76
(3)	Matière		0,3781
	CO^2		0,0974
	H^2O		0,0678
			Théorie.
soit	C 0/0	7.01	7.14
	H 0/0	1.99	1.63

Les propriétés sont analogues à celles du composé précédent ; le point de fusion est 65-66°.

III. $\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\ CH^3\end{matrix}\right\}$ SI.HgI².HgCl². — L'iodure de diéthylméthylsulfine est un liquide visqueux, miscible à l'eau en toutes proportions ; les sels de cette sulfine ont la plus grande peine à cristalliser et la plus grande tendance à former des sels doubles. En traitant cet iodure comme précédemment, pour obtenir l'iodomercurate, nous avons obtenu une masse épaisse, huileuse, que nous n'avons pu faire cristalliser qu'après un certain nombre de dissolutions dans l'alcool à 90° bouillant ; il s'est formé alors des cristaux légers, jaunâtres, présentant la plus grande ressemblance avec les iodomercurates précédents et que nous considérions comme tels. C'est avec cette idée préconçue que nous avons dosé le mercure :

(1)	Matière	0,268
	HgS	0,128

			Théorie pour $(CH^3)(C^2H^5)^2SI.HgI^2$.
soit	Hg 0/0	41.15	29.15

(2)	Matière	0,348
	HgS	0,1668

			Théorie pour $(CH^3)(C^2H^5)^2SI.HgI^2$.
soit	Hg 0/0	41.29	29.15

La concordance des résultats indiquait nettement l'existence d'un composé répondant à une formule différente, et la proportion de mercure trouvée conduisait à la formule

$$(CH^3)(C^2H^5)^2SI.HgI^2.HgCl^2,$$

dans laquelle on a : Hg = 41.79 0/0.

Il a été procédé alors au dosage du carbone et de l'hydrogène :

(1)	Matière	0,274
	CO^2	0,0596
	H^2O	0,0114

			Théorie pour $(CH^3)(C^2H^5)^2SI.HgI^2.HgCl^2$.
d'où	C 0/0	5.93	6.26
	H 0/0	1.67	1.35

(2)	Matière	0,3168
	CO^2	0,0694
	H^2O	0,0504

			Théorie pour $(CH^3)(C^2H^5)^2SI.HgI^2.HgCl^2$.
d'où	C 0/0	5.97	6.26
	H 0/0	1.76	1.35

L'action de l'eau sur ce composé est particulièrement intéressante ; elle produit à froid une décomposition complète et instantanée en iodure mercurique et chloromercurate. On a pris 0gr,1935 du composé que l'on a trituré avec de l'eau froide ; au bout de quelques minutes, le biiodure était complètement séparé ; on l'a recueilli sur un filtre taré, et les eaux de lavage ont été réunies au liquide filtré ; après dessiccation, le filtre a été repesé ; il contenait 0gr,1452 d'iodure mercurique ; la quantité théorique pour l'équation

$$2\left[\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\(CH^3)\end{matrix}\right\} SI.HgI^2.HgCl^2\Big] = HgI^2 + HgCl^2 + 2\left[\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\(CH^3)\end{matrix}\right\} S.Cl\Big]$$

serait 0gr,1377. Tout l'iode est éliminé à l'état d'iodure mercurique ;

on n'en retrouva, du reste, aucune trace dans le liquide filtré, qui contient la sulfine à l'état de chlorure, ainsi que nous l'a montré l'analyse du chloraurate formé par l'addition d'un peu de chlorure d'or.

Ce sel triple est assez soluble dans l'alcool à 90° bouillant; son point de fusion est 55-56°.

IV. $\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\CH^3\end{matrix}\right\}$ SCl.HgI². — Ce corps se forme en petite quantité dans la préparation du précédent; il se présente sous forme de cristaux blancs, solubles dans l'alcool et se décomposant par l'eau froide en donnant de l'iodure mercurique.

Un dosage de mercure a donné 33,25 0/0; la théorie indique 33,64 0/0.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Gautier.)

N° 102. — Sur les chaleurs de combustion et de formation des nitriles; par MM. BERTHELOT et PETIT.

L'étude des chaleurs de formation des nitriles offre un grand intérêt pour les diverses théories de la chimie organique, et spécialement pour celle de la chaleur animale. En effet, certaines indications relevées autrefois par l'un de nous, jointes à ses expériences sur la chaleur des composés cyaniques et des amides, tendent à présenter les nitriles comme le type des composés susceptibles de fournir de la chaleur par simple hydratation, en dehors de tout phénomène d'oxydation. Aussi avons-nous accueilli avec joie la proposition qui nous fut faite très gracieusement par M. L. Henry de mettre à notre disposition des échantillons purifiés et analysés par lui des nitriles d'acides bibasiques, composés homologues du cyanogène, sur lesquels il a publié des recherches faisant époque, et dont tous les chimistes ont gardé un profond souvenir.

A côté du cyanogène (nitrile oxalique) C^4Az^2 déjà étudié par l'un de nous (1), au point de vue thermochimique, sont venus ainsi se ranger :

Le méthylcyanogène ou nitrile malonique..........	$C^6H^2Az^2$
Le diméthylcyanogène ou nitrile succinique........	$C^8H^4Az^2$
Et le nitrile glutarique..........................	$C^{10}H^6Az^2$

Nous en avons exécuté également l'étude.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5° série, t. 5, p. 433.

Nous avons cru utile d'y joindre, comme termes de comparaison, les nitriles monobasiques de la série grasse, tels que :

L'acide cyanhydrique (nitrile formique)............. C^2HAz

déjà étudié par l'un de nous ;

Le nitrile acétique.............................. C^4H^3Az

dont M. Henry nous a fourni un échantillon préparé par lui et remarquablement pur ;

Et les nitriles suivants, achetés chez Kahlbaum, puis rectifiés par nous et analysés spécialement :

Le nitrile propionique...	C^6H^5Az
Le benzonitrile	$C^{14}H^5Az$
Le tolunitrile (ortho)...........................	$C^{16}H^7Az$
Et son isomère le cyanure de benzyle............	(id.)

Nous avons brûlé tous ces corps dans la bombe calorimétrique. Les tableaux suivants résument les résultats observés.

Chaleur de combustion.

Nitrile formique liq.....................	+ 152,3	
— acétique liq......................	+ 291,6	139,3
— propionique liq..................	+ 446,7	155,1
— benzoïque liq....................	865,9	
Cyanure de benzyle liq..................	1023,8	157,9
Nitrile oxalique (gaz)...................	+ 262,5	
— malonique cr....................	+ 395,1	132,6
— succinique cr....................	+ 546,1	151,0
— glutarique liq............	+ 699,8	153,7

Les corps homologues diffèrent par un nombre voisin de 155 ; mais le premier terme offre un excès dans sa chaleur de combustion. Ce sont les mêmes relations déjà observées pour les autres fonctions.

Isomérie. — La transformation du cyanure de benzyle en nitrile orthotoluique dégagerait $+6^{Cal},9$.

Chaleur de formation par les éléments (1)

Nitriles monobasiques.

Nitrile formique	—23,5
— acétique	+ 0,5
— propionique..............................	+ 8,7
— benzoïque................................	—33,1
— orthotoluique............................	—27,9
Cyanobenzylique.......	—34,8

(1) On a supposé le carbone à l'état de diamant et adopté pour sa combustion la nouvelle valeur + 94,3.

Nitriles bibasiques.

Nitrile	oxalique (gaz)	—73,9
—	malonique cr	—43,2
—	succinique cr	—32,0
—	glutarique liq	—22,8

Ces chaleurs de formation sont pour la plupart négatives, comme il arrive pour un grand nombre de composés azotés, ce qui explique l'excès d'énergie inhérent à la plupart de ces composés. Cette circonstance résulte surtout de leur formation par élimination d'eau, avec un dégagement de chaleur fort inférieur à celui qui résulte de la formation de l'eau par ses éléments; en d'autres termes, l'excès d'énergie de cet ordre de composés azotés tire surtout son origine d'un résidu d'énergie qui aurait dû être dépensé lors de la formation de l'eau. De là la chaleur dégagée par la réaction suivante.

Si l'on compare les homologues, on voit que la chaleur de formation augmente de 8 à 10 unités environ lorsqu'on passe d'un terme à son homologue supérieur; pour le premier terme seulement, la différence est à peu près triple.

Transformation en sel ammoniacaux.

		En sel solide.	En sel dissous.
Nitrile	formique	—13,3	—104,0
—	acetique	+12,5	— 12,7
—	propionique (environ)	•	— 9,0
—	benzoïque	+20,4	— 17,7
—	oxalique	+68,7	— 60,7
—	malonique	+53,5	+ 51,0
—	succinique	+49,2	— 51,7
—	glutarique	—42,7	•

Toutes ces hydratations donnent donc lieu à des dégagements de chaleur considérables, beaucoup plus forts même pour les nitriles des acides bibasiques, conséquence fort intéressante pour la chaleur animale. Il y aurait encore bien d'autres déductions à tirer de ces chiffres: mais il nous suffira d'avoir aujourd'hui signalé les précédentes.

N° 103. — Sur la chaleur de formation des hypoazotites; par M. BERTHELOT.

Les expériences de M. Maquenne sur les hypoazotites me paraissent décider la question de la formule de l'acide hypoazoteux :

cette formule répond aux rapports proposés par M. Divers, mais avec un poids moléculaire double. L'analyse complète des sels de chaux et de strontiane, plus purs et mieux définis que le sel d'argent toujours exposé à contenir un peu d'azotite, lève les doutes qui subsistaient à cet égard. J'ai profité de la circonstance pour déterminer de nouveau la chaleur de formation de l'acide hypoazotique avec ces composés, que M. Maquenne a bien voulu mettre à ma disposition.

A cet effet, j'ai traité par le brome, dissous dans le bromure de potassium et employé en dose double de la théorie, le sel de chaux cristallisé. En admettant la réaction suivante (1) à 24° :

$Az^2O^2,2CaO,4H^2O^2 + 8Br$ (dissous dans KBr) $+ 8HO$
$= 2(AzO^5,HO)$ dissous $+ 2CaBr$ dissous $+ 6HBr$ dissous $+ 4H^2O^2$,

j'ai trouvé

$+41^{Cal},24$ et $+41^{Cal},56$, moyenne	$+41,40$
Si le brome eût été libre, on aurait eu en plus	$+10,64$
	$+52,04$

Pour pouvoir rapporter cette réaction à l'acide hypoazoteux, j'ai mesuré la chaleur dégagée lorsqu'on dissout le sel calcaire précédent dans l'acide chlorhydrique étendu, en admettant un déplacement sensiblement total, conformément à ce qui arrive pour les sels des acides faibles.

$Az^2O^2,2CaO,4H^2O^2$ diss. dans $24HCl(1^{éq} = 2^{lit})$ à 23°,5 dégage. $+6^{Cal},41$

On a dès lors, en admettant que l'acide hypoazoteux n'éprouve pas de décomposition instantanée (2),

Az^2O^2,H^2O^2 étendu $+ 8Az$ liq. $+ 8HO$
$= 2(AzO^5,HO)$ étendu $+ 8HBr$ étendu doit dégager . . . . . . $+45^{Cal},63$

La formation du sel calcaire (insoluble) doit dégager

Az^2O^2,H^2O^2 ét. $+ 2(CaO,HO)$ diss. $+ 28^{Cal},0 - 6^{Cal},4$. . . . . $+21^{Cal},6$

soit $+ 10^{Cal},8$. par équivalent de chaux.

J'ai reproduit les mêmes expériences pour le sel de strontiane qui a fourni la décomposition de l'acide libre : $+ 46^{Cal},38$, valeur voisine de la précédente.

La formation du sel de strontiane (insoluble), à partir de l'acide

(1) Réaction vérifiée à 2 0/0 près environ par M. Maquenne.

(2) Ce qui a été vérifié en traitant la liqueur acide par le brome et mesurant la chaleur dégagée.

et de la base dégage $+21^{Cal},6$; soit $+10^{Cal},8$ par équivalent de strontiane.

Pour évaluer la chaleur de formation de l'acide hypoazoteux par les éléments, je prendrai la moyenne des nombres 45,63 et 46,38, soit $+46^{Cal},0$.

On en déduit :

Az^2 gaz $+ O^2$ gaz $+ H^2O^2 +$ eau $= Az^2O^2,H^2O^2$ dissous ...... $+57^{Cal},4$

Cette formation a donc lieu avec une absorption de chaleur considérable. Entre cette absorption et le nombre répondant au protoxyde d'azote

$Az^2 + O^2 = Az^2O^2$ gaz.......................... $-20^{Cal},6$

l'écart est tel qu'il ne saurait être compensé par la combinaison du gaz avec un alcali. On s'explique donc pourquoi le protoxyde d'azote n'est pas absorbé par les alcalis, à la façon de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone, pour être changé en acide correspondant; et pourquoi les hypoazotites dégagent au contraire si aisément du protoxyde d'azote en se décomposant.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la fichtélite; C. HELL (*D. ch. G.* t. **22**, p. 498). — L'auteur a repris l'étude de ce carbure cristallisé extrait de la tourbe de Redwitz (Fichtelgebirg), où il est accompagné de rétène; sur la foi des derniers travaux de Clark (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **103**, p. 236), d'après la composition des dérivés chlorés ou bromés, on lui attribuait la formule $C^{40}H^{70}$. Mais, en réalité, le carbure n'était pas pur, et les dérivés de substitution l'étaient encore bien moins, car ils renfermaient des inclusions de carbure non attaqué.

L'échantillon de fichtélite brute, étudié par l'auteur, avait été préparé par M. A. Schmidt, pharmacien à Wunsiedel; ce savant avait reconnu que la matière ne provient pas des restes du *Pinus silvestris*, mais de ceux plus rares du *Pinus uliginosa*.

Pour purifier la fichtélite brute, on la dissout dans un mélange d'alcool et d'éther et on abandonne la solution à l'évaporation spontanée. Par suite du départ de l'éther, la fichtélite se dépose en longs prismes ; les eaux mères fournissent ensuite du rétène en paillettes micacées. Plusieurs traitements successifs donnent la fichtélite à l'état de pureté absolue ; elle fond alors à 46° et présente nettement le phénomène de la surfusion.

L'analyse conduit à la formule brute $C^{15}H^{27}$; pour avoir un nombre pair d'atomes d'hydrogène, il faudrait doubler, ce qui ferait $C^{30}H^{54}$. Mais la substance distille sans altération au-dessus de 360° ; on en a pris la densité de vapeur à 440°, et on a trouvé les nombres 7,37 et 7,77, lesquels ne s'accordent qu'avec un carbure en C^{15}. Si donc, il n'y a pas eu dissociation à 440°, ce qui est probable, la formule doit être $C^{15}H^{28}$ ou $C^{15}H^{26}$; l'accord avec l'analyse est encore satisfaisant. Cette formule fait de la fichtélite un tétrahydrure ou un dihydrure d'un sesquiterpène.

Les essais faits en vue d'étudier les dérivés de la fichtélite ont échoué ; le permanganate ou le bichromate de potassium en solution sulfurique n'agissent pas ; l'acide nitrique n'agit que très lentement en détruisant complètement la molécule ; il en est de même de l'anhydride chromique dissous dans l'acide acétique cristallisable. Le brome en excès agit vivement, mais il est impossible de séparer les dérivés formés d'avec le carbure inaltéré.

L'auteur fait remarquer, en terminant, que dans la purification de la fichtélite, les eaux mères, après extraction du rétène, fournissent un extrait à odeur de vanille. Ce fait provient sans doute de ce que les conifères fossiles renfermaient, comme les espèces vivantes, de la coniférine que l'altération tourbeuse a transformée en vanilline. L. B.

Sur l'hydrocarbure $C^{60}H^{122}$; **C. HELL** et **C. HÆGELE** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 502). — Les auteurs se sont proposé de préparer synthétiquement un carbure paraffinique excessivement condensé ; ils ont réussi à obtenir ainsi le *dimyricyle* $C^{60}H^{122}$ à l'état de pureté. Pour cela, de l'alcool myricique pur, de la cire de Carnaüba a été transformée d'abord, par la méthode classique, en *iodure de myricyle* $C^{30}H^{61}I$; voir MM. Pieverling (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **182**, p. 346) et Walter (*Thèse*, Erlangen 1886). On chauffe à 130-140° de l'alcool myricique avec du phosphore blanc et on ajoute peu à peu de l'iode en quantité convenable. Lorsque tout dégagement de bulles a cessé, on laisse refroidir, on lave le gâteau à l'eau chaude jusqu'à réaction neutre, et on fait cristalliser dans

l'alcool, puis dans l'éther de pétrole. On a ainsi de petites lamelles blanches, brillantes, fusibles à 70°-70°,5, solubles dans l'alcool chaud, dans l'éther, plus solubles dans l'éther de pétrole, très solubles dans la benzine ou le chloroforme.

Si l'on fait agir le sodium sur l'iodure précédent, on trouve que l'action est assez lente et irrégulière; on arrive cependant au résultat voulu en substituant le potassium au sodium. On chauffe à 130-140° l'iodure myricique avec le dixième de son poids de sodium (ou mieux potassium) en petits morceaux, et au bout de quelques heures, la réaction terminée, on laisse refroidir. La masse est épuisée à chaud par l'eau, l'alcool, l'éther de pétrole et l'acide acétique cristallisable; enfin, on la fait recristalliser dans la benzine. Ces divers traitements enlèvent l'iodure de myricyle, en sorte que le point de fusion s'élève progressivement de 80° à 101-102°. Le produit est alors exempt d'iode et répond à la formule $C^{60}H^{122}$. Il est peu soluble dans l'alcool ou l'éther, même à chaud, moins soluble encore dans l'éther de pétrole ou l'acide acétique, très soluble dans la benzine ou le chloroforme. Il ne peut être distillé sans altération, même dans le vide; il se détruit alors, sans doute, totalement, en donnant des paraffines moins condensées.

L. B.

Sur la fichtélite; E. BAMBERGER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 635). — Un mémoire de C. Hell (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 498) sur le même sujet, engage l'auteur à publier une courte notice sur les recherches qu'il a faites, il y a quelques années, sur la fichtélite. La fichtélite qu'il a eu l'occasion d'examiner, provenait de Rosenheim, en Bavière; elle se trouvait à l'état d'efflorescences blanches sur des lignites. On extrait simplement l'hydrocarbure en question par la ligroïne bouillante, d'où il se sépare par concentration en magnifiques cristaux dont quelques-uns pèsent plusieurs grammes. L'auteur a trouvé, de même que Hell, que la formule $C^{40}H^{70}$ donnée par Clark est en tout cas erronée. Il est difficile d'obtenir des dérivés de cet hydrocarbure qui présente nne stabilité très remarquable; il distille même sans décomposition sur l'oxyde de plomb chauffé au rouge.

En chauffant une molécule de fichtélite (en admettant pour sa formule $C^{16}H^{28}$) avec une molécule d'iode, il se dégage au bout de peu de temps des torrents d'acide iodhydrique, et l'on recueille par distillation à 290-295° un liquide épais, presque incolore, doué d'une belle fluorescence bleu-violet, qui serait, d'après l'analyse, une *déhydrofichtélite*.

Ces quelques observations qui semblent montrer, en tenant compte de la provenance de la fichtélite, que cet hydrocarbure pourrait appartenir à la classe des terpines demandent à être complétées et confirmées, car elles ont été faites avec une très petite quantité de matière première. F. R.

Constitution géométrique des acides crotoniques et de leurs dérivés halogénés de substitution ; J. WISLICENUS (*Lieb. Anna. Ch.*, **248**, p. 281 à 355, et *D. ch. G.*, t. **21**, *Extr.*, p. 51). — Les acides crotoniques et leurs dérivés halogénés font partie des combinaisons dont l'isomérie s'explique d'après l'auteur, développant les idées émises à ce sujet par MM. Lebel et van-t'Hoff, par la position respective des atomes, les liaisons entre ceux-ci restant les mêmes. Dans l'acide crotonique, fusible à 72°, les groupements CH^3 et COOH sont orientés de manière à offrir une symétrie plane ; dans l'acide isocrotonique liquide, au contraire, on doit voir une symétrie centrale ou axiale :

$$\underset{\text{Acide crotonique.}}{\begin{array}{c} H.C.CH^3 \\ \| \\ H.C.COOH \end{array}} \qquad \underset{\text{Acide isocrotonique.}}{\begin{array}{c} CH^3.C.H \\ \| \\ H.C.COOH \end{array}}$$

Cette interprétation trouve d'abord un appui dans la fixation de HCl par l'acide tétrolique, donnant naissance à l'acide β-chlorocrotonique qui par substitution inverse (par l'amalgame de sodium) se transforme en acide crotonique solide :

$$\begin{array}{c} Cl \\ H \end{array} + \underbrace{\begin{array}{c} C.CH^3 \\ \||| \\ C.CO^2H \end{array}}_{\text{Acide tétrolique.}} = \underbrace{\begin{array}{c} Cl.C.CH^3 \\ \| \\ H.C.CO^2H \end{array}}_{\text{Acide β-chlorocrotonique.}} \text{ corr. à } \underbrace{\begin{array}{c} H.C.CH^3 \\ \| \\ H.C.CO^2H \end{array}}_{\text{Acide crotonique.}}$$

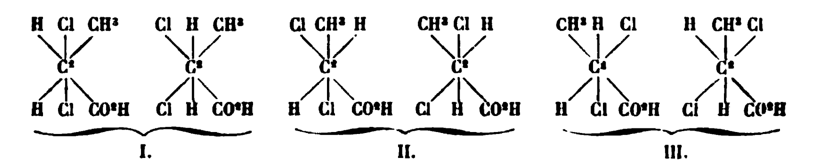
D'après les formules ci-dessus, il doit pouvoir exister 4 acides monochlorocrotoniques et, dans le fait, ces quatre isomères sont connus :

$$1.\ \underset{\text{Acide α-chlorocrotonique, fusible à 99°,2.}}{\begin{array}{c} H.C.CH^3 \\ \| \\ Cl.C.CO^2H \end{array}} \qquad 2.\ \underset{\text{Acide α-chlorisocrotonique, fusible à 66°,5.}}{\begin{array}{c} H.C.CH^3 \\ \| \\ CO^2H.C.Cl \end{array}}$$

$$3.\ \underset{\text{Acide β-chlorocrotonique, fusible à 94°,5}}{\begin{array}{c} Cl.C.CH^3 \\ \| \\ H.C.CO^2H \end{array}} \qquad 4.\ \underset{\text{Acide β-chlorisocrotonique, fusible à 59°,5.}}{\begin{array}{c} Cl.C.CH^3 \\ \| \\ CO^2H.C.H \end{array}}$$

Le second de ces acides a été obtenu par l'auteur (*Bull.*, **48**, 513), ainsi que par MM. Michael et Browne (t. **49**, p. 138). Les acides 1 et 3, fusibles à 99°,2 et à 94°,5, dérivent bien de l'acide crotonique solide, attendu qu'ils lui donnent naissance par l'action de l'amalgame de sodium, tandis que les acides chlorés, fusibles à 66°,5 et à 59°5, fournissent l'acide isocrotonique liquide.

L'acide crotonique, en solution dans le sulfure de carbone, absorbe le chlore et fournit un *dichlorure* qui constitue l'*acide α-β-dichlorobutyrique* $CH^3.CHCl.CHCl.CO^2H$. Cet acide, très soluble dans l'éther, soluble dans la ligroïne, surtout à chaud, cristallise dans ce liquide en prismes courts et volumineux, à éclat adamantin, fusibles à 63°. Arrosés d'eau, ces cristaux se convertissent en une huile qui se dissout dans une plus grande quantité d'eau. Cette huile est un hydrate qui, après exposition sur l'acide sulfurique jusqu'à commencement de cristallisation, renferme $C^4H^6Cl^2O^2 + H^2O$. Les positions que peuvent prendre les deux atomes de chlore dans ce dichlorure sont représentées par les formules



Les positions II doivent fournir par l'action des alcalis, avec élimination de H_α et de Cl_β, l'acide α-chlorocrotonique, et les positions III doivent conduire à un acide chlorisocrotonique. Les sels correspondant à cette dernière position doivent en outre donner par l'action de la chaleur (élimination de Cl et de CO^2H) le *chloropropylène* $\begin{matrix} CH^3C.H \\ \| \\ H.C.Cl \end{matrix}$ ou $\begin{matrix} H.C.CH^3 \\ \| \\ Cl.C.H \end{matrix}$. Dans le fait, l'action de la soude faible, à une température qui ne doit pas dépasser 10°, fournit l'*acide α-chlorisocrotonique*, qui cristallise dans l'eau tiède en aiguilles déliées, fusibles à 66°,5. Son sel de potassium est très soluble dans l'eau et se dissout dans 22 parties d'alcool absolu à 16°,5. Le sel de potassium de l'acide α-chlorocrotonique exige 736 parties d'alcool. Cette différence de solubilité permet de séparer les acides α-chlorocrotonique et α-chlorisocrotonique qui se forment ensemble, dans les réactions ci-dessus, lorsque la température s'élève au-dessus de 10°. Dans aucun cas, elle ne donne naissance aux acides β-chlorés.

Le *dichlorure de l'acide isocrotonique* (ou *acide iso-α-β-dichlorobutyrique*) est une huile très peu soluble dans l'eau et qu'on n'a pu amener à cristallisation. Sa production est toujours accompagnée de celle du dichlorure crotonique, par suite d'une transposition moléculaire. Soumis à l'action des alcalis, il donne l'acide α-chlorocrotonique, fusible à 99°,5, conformément à la théorie de l'auteur. L'action de la chaleur sur son sel de sodium donne naissance à l'*α-chloropropylène* $\begin{matrix} H.C.CH^3 \\ \| \\ H.C.Cl \end{matrix}$, tandis que le dichlorure de l'acide crotonique donne l'*iso-α-chloropropylène* $\begin{matrix} CH^3.C.H \\ \| \\ H.C.Cl \end{matrix}$. L'isochloropropylène est une huile bouillant à 36°, soit 3° environ plus haut que le chloropropylène α ; mais il s'en distingue surtout par une aptitude de réactions plus marquée. Ainsi, traité par la potasse, il a donné 49,9 0/0 d'allylène, tandis que le chloropropylène dans des conditions tout à fait identiques n'en a fourni que 27,7 0/0.

Il résulte des faits qui précèdent que par l'intermédiaire des dichlorures, on peut passer aisément de l'acide crotonique à l'acide isocrotonique, et réciproquement.

Dibromure de l'acide isocrotonique (par M. Herm. Langbein). — D'après M. C. Kolbe (*Bull.*, t. **28**, p. 404), l'acide crotonique et l'acide isocrotonique donnent le même produit d'addition, fusible à 87°. Il est à remarquer d'abord qu'il est difficile d'obtenir de l'acide isocrotonique exempt d'acide crotonique; puis, d'après ce que l'on a vu pour le produit d'addition chloré de l'acide crotonique, il renferme toujours, si l'on a opéré à chaud, du dichlorure isocrotonique. Le dibromure crotonique, qui fond à 87°, ne se forme pas en quantité notable avec l'acide isocrotonique si l'on n'a pas laissé s'élever la température. Le produit d'addition normal de cet acide isocrotonique est liquide. Traité par la soude faible, il fournit l'acide α-bromocrotonique, fusible à 107° et cristallisable dans l'eau bouillante en lamelles nacrées. Chauffé, le sel de sodium de l'acide iso-α-β-dibromobutyrique donne le *bromopropylène α*, distillant à 59-60°. En fixant Br^2, ce bromopropylène donne le αα·β-*tribromopropane*, distillant à 196-198° et régénérant du bromopropylène par l'action de la poudre de zinc; mais une faible partie seulement du bromopropylène regénéré distille à 59-60°; la majeure partie passe à 63-64° $\begin{matrix} H.C.CH^3 \\ \| \\ H.C.Br \end{matrix}$. Ces deux bromopropylènes offrent entre eux les mêmes différences que les chloropropylènes cités plus haut.

Pour le reste des développements se rapportant à ce sujet, nous renverrons le lecteur au mémoire original. ED. W.

Combinaisons de l'acide dibromopyruvique avec les hydrazines ; OSC. NASTVOGEL (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **248**, p. 85 à 92). — Les hydrazines réagissent sur les acétones halogénées en éliminant l'élément halogéné à l'état d'hydracide. C'est ce qui a lieu pour l'acide dibromopyruvique qui fournit avec la phénylhydrazine l'*acide phénylosazone - glyoxalcarbonique* d'après l'équation :

$$CO<\begin{matrix}CHBr^2\\COOH\end{matrix} + 2C^6H^5Az^2H^3 = \begin{matrix}CH{=}Az^2H.C^6H^5\\|\\C{=}Az^2H.C^6H^5\\|\\COOH\end{matrix} + H^2O + 2HBr.$$

C'est un précipité cristallin orangé qui se sépare lorsqu'on mélange des solutions froides de chlorhydrate de phénylhydrazine et d'acide dibromopyruvique. Il cristallise dans l'alcool chaud en aiguilles orangées, fusibles à 201-203°. Son sel de sodium, peu soluble dans l'eau froide, cristallise par refroidissement en lamelles dorées, renfermant $1H^2O$ qu'elles perdent à 135°. Les sels de potassium et d'ammonium sont en aiguilles peu solubles à froid. Ces sels teignent la laine et la soie en jaune. L'acide est décomposé par l'acide azotique ; il se dissout dans l'acide sulfurique avec une couleur rouge foncé et en est reprécipité par l'eau. Les agents réducteurs le décomposent.

L'*acide p.-crésylosazone-glyoxalcarbonique* $C^{17}H^{18}Az^4O^2$ obtenu de même, fond à 186-188° en se décomposant. Il cristallise dans la benzine en aiguilles d'un jaune d'or.

L'*acide α-naphtylosazone-glyoxalcarbonique* $C^{23}H^{15}Az^4O^2$, obtenu avec la *naphtylhydrazine-α* en solution dans l'alcool faible, cristallise dans la benzine bouillante en petits cristaux d'un rouge-cerise. Ses sels alcalins sont peu solubles dans l'eau froide. La *naphtylhydrazine-β* se comporte différemment avec l'acide dibromopyruvique. La réaction, effectuée dans l'alcool aqueux, à chaud, fournit un précipité rouge qui cristallise dans l'acétone bouillante en aiguilles jaunes devenant orangées à 100° en perdant de l'acétone de cristallisation. Séché à 100° ce composé renferme $C^{23}H^{18}Az^4O^2$. Il est tout à fait insoluble dans les alcalis et n'est donc pas un acide, mais sans doute un *hydrazide* $CO<\begin{matrix}CH\text{-}Az^2HC^{10}H^7\\COH\text{-}Az^2HC^{10}H^7\end{matrix}$. Il fond à 222° en se décomposant.

En réagissant sur l'α-crésylènediamine, l'acide dibromopyruvique donne naissance à la *dibromo-méthyloxytoluquinoxaline*

$C^7H^6\langle\begin{matrix}Az{=}C{-}CHBr^2\\ \quad\;\; | \\ Az{=}COH\end{matrix}$, composé cristallisable dans l'alcool bouillant en aiguilles feutrées incolores, solubles dans les alcalis et précipitables par les acides ; il fond à 235° en se décomposant.

ED. W.

Dérivés halogénés de la phénylhydrazine ; ALB. NEUFELD (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **248**, p. 93 à 99). — Ces dérivés ne peuvent s'obtenir qu'en partant des dérivés correspondants de l'aniline. Leur caractère basique n'est guère diminué, ce qui a lieu pour les dérivés halogénés de l'aniline. La *p.-bromophénylhydrazine* $C^6H^7BrAz^2$ cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles blanches, solubles dans l'alcool, la benzine, le chloroforme. Elle fond à 106°. M. Elsingdorst a décrit la *p.-chorophénylhydrazine* qui cristallise de même et fond à 83°. La solution acétonique du dérivé bromé donne par l'addition d'eau un précipité cristallin d'*acétone p.-bromophénylhydrazide* $C^9H^{11}BrAz^2$ qui cristallise dans la ligroïne bouillante en lamelles blanches fusibles à 93°. L'*aldéhyde-bromophénylhydrazide* $C^8H^9BrAz^2$ cristallise dans la ligroïne en aiguilles jaunâtres qui fondent à 83°.

Dibromophénylhydrazine $C^6H^5(Az^2H^3)_{(1)}Br^2_{(2.5)}$. — Aiguilles en lamelles fusibles à 97°, solubles dans la benzine, l'alcool et l'éther. Son chlorhydrate cristallise en aiguilles. Les hydrazides qu'elle forme avec l'aldéhyde et l'acétone sont solides ; celles des acétones et aldéhydes supérieures sont oléagineuses.

Tribromophénylhydrazine (1.2.4.6). — Elle fond à 146° en se décomposant ; elle est soluble dans la benzine, le chloroforme et l'alcool chaud. Elle forme un sulfate et un chlorhydrate stables. Son *hydrazide acétonique* cristallise dans sa solution alcoolique, additionnée d'eau, en aiguilles blanches, fusibles à 54°.

Tétrabromophénylhydrazine (1.2.3.4.6). — Elle cristallise dans la ligroïne en prismes déliés qui fondent à 167° et ne se dissout aisément que dans le chloroforme et la benzine. Son chlorhydrate est cristallisable et stable. Le pouvoir réducteur est peu prononcé. Seules ses hydrazides acétonique et avec l'aldéhyde acétique sont solides.

P.-iodophénylhydrazine. — Aiguilles soyeuses blanches, fusibles à 103°. Ses hydrazides avec l'acétone et l'aldéhyde fondent à 114° et à 107°. La *m.-diiodophénylhydrazine* (1.2.4) cristallise dans la ligroïne en longues aiguilles soyeuses qui fondent à 112°.

ED. W.

Sur quelques phénylhydrazides ; O. RUDOLPH (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **248**, p. 99 à 105). — L'auteur a préparé les hydrazides suivantes : *m.-toluylaldéhyde-phénylhydrazide* $C^{14}H^{14}Az^{2}$. Elle cristallise dans la ligroïne en petits prismes incolores, fusibles à 87-88°,5, se colorant en rouge à l'air.

Cuminolphénylhydrazide $C^{16}H^{18}Az^{2}$. — Elle cristallise en aiguilles et fond à 127-129° ; elle rougit à la lumière, coloration qui disparaît de nouveau dans l'obscurité. Elle est assez soluble dans l'éther, la ligroïne et l'alcool chaud.

Diphénylacétaldéhyde-phénylhydrazide $C^{20}H^{18}Az^{2}$. — Elle cristallise dans l'alcool chaud en aiguilles étoilées, peu solubles dans la benzine et la ligroïne.

M.-oxybenzaldéhyde-phénylhydrazide $C^{13}H^{12}Az^{2}O$. — Elle cristallise dans le toluène bouillant en petits prismes incolores, fusibles à 130-131°,5 ; elle est soluble dans les alcalis.

P.-oxybenzaldéhyde-phénylhydrazide. — Elle fond à 177-178° et cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles groupées en faisceaux. Elle est soluble dans les alcalis.

Anisaldéhyde-phénylhydrazide $C^{14}H^{14}Az^{2}O$. — Aiguilles ou lamelles incolores, fusibles à 120-121°, solubles dans l'éther, l'alcool, la benzine bouillante.

Pipéronal-phénylhydrazide. — Elle cristallise dans l'alcool aqueux en aiguilles incolores, dures, qui fondent à 102-103°.

β-*Résorcylaldéhyde-phénylhydrazide* $C^{13}H^{12}Az^{2}O^{2}$. — Elle cristallise dans l'alcool en fines aiguilles incolores ; elle fond à 156-160° en se décomposant. La *résorcène-dialdéhydophénylhydrazide* $C^{20}H^{18}Az^{4}O^{2}$ cristallise dans la benzine en aiguilles inaltérables à l'air, assez peu solubles dans les divers dissolvants, solubles à chaud dans les alcalis ; elle fond vers 230° en se décomposant.

ED. W.

Dérivés benzylés de l'hydroxylamine ; R. BEHREND et K. LEUCHS (*D. ch. G.*, t. **20**, p. 613). — Walder a obtenu, par l'action du chlorure de benzyle sur la dibenzylhydroxylamine (bouillant à 123°) en solution alcoolique, une tribenzylhydroxylamine solide fusible à 119°. Les auteurs, en faisant réagir deux molécules de chlorure de benzyle sur le chlorhydrate de benzylhydroxylamine en solution alcoolique et en présence du carbonate de sodium, ont obtenu de la dibenzylhydroxylamine, dont on se débarrasse en utilisant l'insolubilité de son chlorhydrate et de la tribenzylamine, qu'on retire en épuisant le mélange par l'éther.

Le chloroplatinate de cette dernière cristallise en prismes caractéristiques fusibles à 155-157°. Le picrate, très peu soluble, fond à 131-132°. La base elle-même, régénérée des deux sels précédents, s'est toujours présentée sous forme d'un liquide huileux ; son chlorhydrate, cristallisé en aiguilles fusibles à 91°, est détruit par l'eau.

La solution éthérée contient, en outre, une huile sans propriétés basiques, dont l'étude est encore incomplète, mais possédant à très peu près la composition de la tribenzylhydroxylamine. Il semblerait donc qu'il y eût trois composés isomériques.

En faisant agir le chlorure de benzyle sur la dibenzylhydroxylamine fusible à 123°, les auteurs ont obtenu, outre la di- et la tribenzylamine, une tribenzylhydroxylamine dont le chloroplatinate et le picrate sont identiques aux sels précédents.

β-*Monobenzylhydroxylamine*. — La dibenzylhydroxylamine, fusible à 123°, n'est pas attaquée par l'acide chlorhydrique même à la température de 130°. Son isomère liquide, au contraire, dans les mêmes conditions, fournit du chlorure de benzyle et un chlorhydrate d'une monobenzylhydroxylamine cristallisé en larges aiguilles, très soluble dans l'eau, fondant à 110° et réduisant à froid la liqueur de Fehling ; c'est-à-dire tout à fait distinct du sel correspondant qu'on obtient en dédoublant la benzylacétoxime. Il existe donc deux monobenzylhydroxylamines. Ce nouvel isomère a été, après comparaison, reconnu identique avec celui qu'a obtenu M. Beckmann en dédoublant l'éther benzylique de la β-benzaldoxime.

Si l'on admet que les groupes benzyles enlevés par l'acide chlorhydrique sont liés à l'atome d'azote par l'intermédiaire de l'oxygène, tandis que les autres lui sont liés directement, nous en déduirons pour ces divers composés les formules suivantes :

I. α-Benzylhydroxylamine $H^2Az\text{-}OC^7H^7$, chlorhydrate insoluble et infusible.

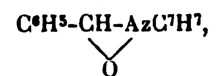
II. β-Benzylhydroxylamine $(C^7H^7)H\text{-}Az\text{-}OH$, chlorhydrate très soluble et fusible à 110°.

III. α-Dibenzylhydroxylamine $(C^7H^7)H\text{-}Az\text{-}OC^7H^7$, liquide.

IV. β-Dibenzylhydroxylamine $(C^7H^7)^2Az\text{-}OH$, fusible à 123°.

V. Tribenzylhydroxylamine $(C^7H^7)^2AzOC^7H^7$, liquide.

Si on accepte ces formules, l'éther benzylique de la β-benzaldoxime de M. Beckmann aurait pour formule



tandis que l'éther correspondant de l'α-benzaldoxime serait

$$C^6H^5\text{-}CH{=}AzO(C^7H^7).$$

En admettant, dans certaines oximes, l'existence du groupe $\overset{|}{\underset{|}{C}}\left\langle\begin{array}{l}AzH \\ | \\ O\end{array}\right.$, il est également facile d'expliquer l'isomérie des benzyldioximes de M. V. Meyer. ET. B.

Isomérie des composés oximidés; E. BECKMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 514). — L'auteur confirme les résultats mentionnés dans sa précédente communication (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 429). Quand on traite par l'acide chlorhydrique concentré les éthers benzyliques de l'α-benzaldoxime et de la β-benzaldoxime, on obtient deux benzylhydroxylamines isomériques. La première se sublime sans fondre à 230-260° et forme de petits feuillets cristallins d'un blanc d'argent; elle est absolument identique à la benzylhydroxylamine que l'on obtient en traitant de la même manière l'éther benzylique de l'acétoxime. La deuxième se présente sous forme d'un liquide huileux qui, après cristallisation dans le pétrole, fournit des aiguilles fusibles à 56-58°.

L'isomérie de ces deux composés repose très probablement sur une différence de structure du groupe oximidé, l'α-benzylhydroxylamine étant considérée comme possédant la structure normale.

ET. B.

Sur quelques termes du groupe stilbénique; A. BLANK (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **248**, p. 1 à 34). — Ce travail fait partie d'une série de mémoires publiés par M. J. Wislicenus sous la rubrique *Détermination de la position des atomes dans l'espace*. — La benzoïne fournit divers produits de réduction ou d'hydrogénation suivant l'agent réducteur employé. Après avoir rappelé les recherches faites à ce sujet, l'auteur décrit ses expériences faites en employant la poudre de zinc et l'acide acétique cristallisable, et en examinant les produits formés à divers moments de l'opération. Il a obtenu, en faisant cristalliser les produits de la réduction dans la benzine, outre la désoxybenzoïne-pinacone $C^{28}H^{26}O^2$ de zagoumenny (*Bull.*, t. **19**, p. 317), des aiguilles fusibles entre 155 et 160°, du stilbène fusible à 124°, de la désoxybenzoïne fusible à 56° et un produit huileux. Avec 60 grammes de benzoïne on a obtenu :

	Après 10 heures.	Après 16 heures.	Après 21 heures.
Désoxybenzoïne-pinacone........	10,6	13,2	14,0
Aiguilles fusibles à 156-160°.....	3,1	6,6	11,0
Stilbène........................	2,0	2,0	2,4
Désoxybenzoïne..................	30,0	24,0	18,0
Produit huileux.................	6,0	3,0	3,0

Le produit formé en premier lieu est la désoxybenzoïne ; après trois heures, la benzoïne est complètement convertie en ce corps sur lequel porte ensuite l'hydrogénation. Les aiguilles fusibles à 156-160°, qu'il était important d'examiner, sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther froids, très solubles dans la benzine et dans le chloroforme. Après recristallisation dans l'alcool bouillant, elles fondaient entre 156 et 170°. Elles furent dissoutes dans l'acétone chaude et la solution fut abandonnée à l'évaporation. On obtint ainsi : 1° de fines aiguilles groupées en mamelons ou en faisceaux ; 2° de petites lamelles allongées. Ces dernières sont de la désoxybenzoïne-pinacone fusible à 213°, tandis que les aiguilles fondaient, après une nouvelle cristallisation, à 172°; elles ont la même composition que la désoxybenzoïne-pinacone, et la constitution de ces deux produits isomériques doit être exprimée par la même formule :

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ C^6H^5.CH^2.C.C^6H^5 \\ | \\ C^6H^5.CH^2.C.C^6H^5 \\ | \\ OH \end{array}.$$

Le pinacone α, fusible à 213°, se dédouble par la distillation en désoxybenzoïne et hydrate de stilbène. La pinacone β (172°) se comporte de même. L'isomérie de ces deux pinacones est du même ordre que celle des acides tartriques, et est due à l'union de deux atomes de carbone asymétriques. L'une correspond sans doute à l'acide tartrique inactif, l'autre à l'acide paratartrique, car elles sont inactives l'une et l'autre, et l'une d'elles devrait pouvoir se dédoubler en pinacones dextrogyre et lévogyre.

Il existe deux chlorostilbènes ou dichlorures de tolane $\begin{array}{c} C^6H^5\text{-}CCl \\ \| \\ C^6H^5.CCl \end{array}$ isomériques dérivés du tétrachlorure de tolane. L'un β, est en aiguilles fusibles à 63°, solubles dans 7,8 parties d'alcool froid, tandis que la modification α est en tables rhombiques, fond à 143° et exige 150 parties d'alcool pour se dissoudre. La distillation de l'un

ou de l'autre fournit toujours, à 320°, un mélange des deux, dont sept du chlorure fusible à 63° pour trois du chlorure fusible à 143°. La détermination du poids moléculaire par la densité de vapeur, aussi bien que par la méthode cryoscopique de M. Raoult, montre qu'on n'a pas affaire à un cas de polymérie. D'après la théorie développée par M. J. Wislicenus, l'un des chlorures présente la *symétrie plane* $\begin{matrix} C^6H^5.C.Cl \\ \| \\ C^6H^5.C.Cl \end{matrix}$, l'autre la *symétrie axiale* $\begin{matrix} C^6H^5.C.Cl \\ \| \\ Cl.C.C^6H^5 \end{matrix}$. Quant aux considérations théoriques qui accompagnent cette partie du mémoire, nous devons renvoyer à l'original. La réduction du tétrachlorure de tolane par le zinc donne toujours un mélange des deux dichlorures, soit environ le tiers de la modification planosymétrique ; un peu moins si la réduction a lieu à 20°, un peu plus si elle a lieu à 130°. Mais il se forme, en outre, un produit intermédiaire, l'hexachlorure de ditolane $\begin{matrix} C^6H^5.CCl^2 & Cl^2C.C^6H^5 \\ | & | \\ C^6H^5.CCl - & ClC.C^6H^5 \end{matrix}$ qui cristallise dans la benzine en mamelons fusibles à 150° et qui ne distille pas sans décomposition. Le même produit se forme lorsqu'on fait cristalliser ensemble dans l'alcool bouillant le dichlorure planosymétrique avec le tétrachlorure de tolane ; avec l'autre dichlorure la combinaison ne se fait, et encore incomplètement, qu'en chauffant le mélange à 180°. ED. W.

Sur quelques dérivés de l'aldéhyde diphénylacétique ; W.-G.-M. WEISE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **248**, p. 34 à 56). — MM. Zincke et Breuer ont envisagé le composé liquide qui se forme par l'action de l'acide sulfurique étendu sur les hydrobenzoïnes, comme l'aldéhyde diphénylacétique $(C^6H^5)^2CH.COH$ (*Bull.*, t. **28**, p. 213, t. **32**, p. 29, et t. **34**, p. 440). Cette manière de voir méritait pourtant confirmation, ce composé ne fournissant pas d'acide diphénylacétique par l'oxydation qui conduit à la benzophénone. Les recherches suivantes la confirment cependant.

L'auteur a préparé l'hydrobenzoïne en réduisant la benzoïne par l'amalgame de sodium, procédé par lequel il ne se forme que des traces d'isohydrobenzoïne. Il a transformé cette hydrobenzoïne en son anhydride (l'aldéhyde diphénylacétique) en la chauffant à 200° sous pression avec six fois son poids d'acide sulfurique à 20 0/0. Pour obtenir le dérivé cyanhydrique $(C^6H^5)^2CH.CH(OH).CAz$, l'aldéhyde a été dissoute dans l'éther, additionnée de cyanure de potassium en poudre, puis peu à peu d'acide chlorhydrique de 1,15 de

densité, en quantité nécessaire pour décomposer le cyanure. Après distillation, le produit reste sous la forme d'une huile rougeâtre. Sans chercher à purifier ce corps, on l'a dissous dans l'éther, on y a ajouté 1 mol. d'alcool *absolu*, puis on y a fait passer un courant de HCl sec, en refroissant. Après quelques heures de repos en tube scellé (pour éviter l'absorption d'humidité), il se sépare de longs cristaux aciculaires. Ces cristaux sont insolubles dans l'éther solubles dans l'alcool, ainsi que dans l'eau qui les décompose. Ils fondent à 135° avec dégagement de gaz (chlorure d'éthyle). Leur composition, comme leur mode de formation, montre qu'ils constituent le chlorhydrate de l'*éther β-diphénylimidolactique* $\frac{C^6H^5}{C^6H^5}>CH.CH(OH).C\begin{smallmatrix}\nearrow AzH.HCl \\ \searrow OC^2H^5\end{smallmatrix}$. L'*éther β-diphényle-lactique* $(C^6H^5)^2CH.CH(OH).COOC^2H^5$, qui résulte de l'action de l'eau sur le chlorhydrate de l'éther imidé, est un corps insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la ligroïne, et cristallise en aiguilles aplaties qui fondent à 66°. Le chlorure d'acétyle le convertit en *dérivé acétylé*, qui cristallise dans la ligroïne en grands prismes fusibles à 53°. L'*acide β-diphényle-lactique* $(C^6H^5)^2CH.CH(OH).CO^2H$, obtenu en saponifiant l'éther par la potasse alcoolique, est peu soluble dans l'eau froide et cristallise par le refroidissement en fines aiguilles ; il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther ; il se ramollit à 150° et fond à 159°. Ses sels alcalins, très solubles, cristallisent en masses radiées ; les sels alcalino-terreux n'ont pas été obtenus cristallisés, pas plus que les sels métalliques proprement dits, formant des précipités peu solubles. On a analysé les sels d'argent $C^{15}H^{13}AgO^3$ et de plomb $(C^{15}H^{13}O^3)^2Pb$. L'acide β-diphényle-lactique se transforme à 170° en *anhydride* $(C^6H^5)^2.CH.CH<\begin{smallmatrix}COOH \\ O\text{-}COCH(OH).CH(C^6H^5)^2\end{smallmatrix}$, masse transparente insoluble dans l'alcool et dans l'eau.

L'acide diphényle-lactique n'est réduit qu'à 150° par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge. La moitié environ de l'acide échappe toujours à la réduction. Le produit formé n'est pas l'acide β-diphénylpropionique, mais le *diphényléthane* $(C^6H^5)^2CH.CH^3$, distillant à 269-272°. Si l'on atteint 180-200°, ce carbure est mélangé de dibenzyle.

Les oxyacides α se dédoublent en acide formique et en aldéhyde de la série carbonée inférieure par l'action de l'acide sulfurique. Ce dédoublement n'a pas pu être observé avec l'acide diphényle-lactique qui aurait dû donner l'aldéhyde diphénylacétique.

ED. W.

Nouvelles synthèses de phtalides dialcoylées ; R. KOTHE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **248**, p. 56 à 71). — M. J. Wislicenus a étudié l'action de la poudre de zinc seule ou en présence d'acide acétique sur l'anhydride phtalique ; dans ce dernier cas il se forme de la *phtalide* $C^6H^4<\substack{CO\\CH^2}>O$ (*Bull.*, t. **45**, p. 44). Il a observé en outre qu'en présence d'iodures alcooliques, il se forme des produits volatils. C'est cette réaction qu'a étudiée l'auteur.

100 grammes d'anhydride phtalique en poudre ont été chauffés dans un appareil à reflux avec 200 grammes d'iodure de méthyle et de la poudre de zinc; l'appareil était terminé par un tube plongeant dans du mercure pour augmenter la pression. Après huit jours, le produit fut soumis à la distillation dans un courant de vapeur d'eau. Il passe une huile se concrétant dans le récipient en une masse cristalline. Ce composé cristallise dans l'éther en cristaux volumineux transparents (atteignant jusqu'au poids de 5gr,4) doués de la double réfraction, fusibles à 67-68° ; il distille à 270-271° (à 160° sous une pression de 25 millimètres). C'est la *diméthylphtalide* $C^6H^4<\substack{C(CH^3)^2\\CO}>O$. Le rendement est très faible.

La potasse caustique convertit la diméthylphtalide en *oxy-isopropylbenzoate de potassium* $C^6H^4<\substack{C(OH)=(CH^3)^2\\COOK}$, sel soluble dans l'alcool absolu et s'en séparant par l'addition d'éther anhydre en aiguilles blanches, fusibles à 197°. Les acides, même l'acide carbonique, décomposent ce sel en régénérant la diméthylphtalide. La formation de ce sel de potassium établit nettement le caractère lactonique de la diméthylphtalide et sa constitution asymétrique.

Traitée par l'amalgame de sodium, la diméthylphtalide en solution dans l'alcool aqueux fournit la *diméthylhydrophtalide* $C^6H^4<\substack{C(CH^3)^2\\CH(OH)}>O$, poudre amorphe, fusible à 90°. Réduite par l'acide iodhydrique et le phosphore, à 180-200°, elle donne l'*acide o.-isopropylbenzoïque* $C^6H^4CH(CH^3)^2.CO^2H$, mais la transformation est très incomplète. Cet acide distille avec la vapeur d'eau et cristallise en prismes incolores fusibles à 51°. Le *sel de baryum* $(C^{10}H^{11}O^2)^2Ba$ se sépare en petites aiguilles par l'addition d'alcool à sa solution aqueuse. Le *sel d'argent* $C^{10}H^{11}O^2Ag$ cristallise par refroidissement en aiguilles.

Le cyanure de potassium réagit à 250-260° sur la diméthylphtalide. Le produit dissous dans l'eau, acidulé par l'acide sulfurique,

puis chauffé au bain-marie, fut épuisé par l'éther. L'acide formé mis en liberté par SO^4H^2, distille avec la vapeur d'eau et cristallise dans l'eau, par refroidissement, en petites aiguilles incolores, fusibles à 60-61°. Sa composition est celle de la diméthylphtalide ; c'est un *acide o.-propénylebenzoïque* $C^6H^4<\begin{smallmatrix}C(CH^3)=CH^2\\COOH\end{smallmatrix}$. Son *sel de baryum* cristallise par l'addition d'alcool en petites aiguilles. Le sel d'argent $C^{10}H^9O^2Ag$ cristallise en aiguilles microscopiques. La formation du sel de potassium est accompagnée d'acide cyanhydrique $C^6H^4<\begin{smallmatrix}C(CH^3)\\CO\end{smallmatrix}>O + CAzK = C^6H^4<\begin{smallmatrix}C(CH^3)=CH^2\\COONa\end{smallmatrix} + CAzH$.

La *diéthylphtalide* $C^6H^4<\begin{smallmatrix}C(C^2H^5)^2\\CO\end{smallmatrix}>O$, préparée comme la diméthylphtalide, est une huile distillant à 210-214° sous une pression de 210 millimètres. Elle est sans doute identique avec le produit obtenu par Wischin (*Bull.*, t. 9, p. 476) par l'action du zinc-éthyle sur le dichlorure de phtalyle ; le corps de Wischin étant, il est vrai, solide et fusible à 52°, mais une trace d'impureté le rendait incristallisable. Ni l'un ni l'autre de ces produits éthylés n'offrent les réactions des acétones.

Action de la poudre de zinc et du chlorure de benzoyle sur l'anhydride phtalique. — La réaction est très énergique et doit être modérée par refroidissement. Elle fournit un produit non volatil, soluble dans l'éther et dans la benzine, insoluble dans l'alcool. C'est une poudre amorphe, fusible à 72-73°. C'est un carbure dont la composition est exprimée par la formule $C^{50}H^{46}$, soit $C^6H^4<\begin{smallmatrix}C(C^7H^7)^3\\C(C^7H^7)^3\end{smallmatrix}$.

ED. W.

Sur les oxyquinoxalines hydrogénées ; O. HINSBERG (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 248, p. 71 à 84). — La *dihydro-oxytoluquinoxaline* $C^7H^6<\begin{smallmatrix}AzH-CH^2\\ |\\ AzH-CO\end{smallmatrix}$ a été obtenue en réduisant l'o.-nitrocrésylglycocolle (nitrotoluglycine)

$$C^7H^6(AzO^2)AzH.CH^2.CO^2H$$

(Plœchl) ainsi que par l'action de l'éther chloracétique sur la p.-m.-crésylènediamine (Hinsberg ; *Bull.*, t. 46, p. 471 et 472)

$$2C^7H^6(AzH^2)^2 + 2CH^2ClCO^2C^2H^5 = 2C^7H^6<\begin{smallmatrix}AzH-CH^2\\ |\\ AzH-CO\end{smallmatrix} + C^7H^6(AzH^3Cl)^2 + 2C^2H^5OH.$$

D'après l'auteur, ce composé fond entre 95 et 124° et se trans-

forme facilement en oxytoluquinoxaline. M. Plœchl au contraire, ainsi que MM. Leuckart et Hermann (t. **48**, p. 446) lui assignent 266° comme point de fusion et le décrivent comme très stable. Répétant les expériences de ces auteurs, M. Hinsberg a reconnu que le produit hydrogéné leur avait échappé et qu'ils avaient envisagé comme tel son produit d'oxydation, qui fond à 266-267° ; le composé hydrogéné, d'après les nouvelles déterminations, fond entre 100 et 130° (le point exact qui paraît être 127° est difficile à déterminer en raison de l'altérabilité du produit). La combinaison sodique de la dihydro-oxytoluquinoxaline renferme $3H^2O$ de cristallisation et non 2 comme cela avait d'abord été indiqué.

L'oxydation de la dihydro-oxytoluquinoxaline, effectuée par une solution titrée d'azotate d'argent ammoniacale, en justifie la formule et celle du produit d'oxydation :

$$C^7H^6 \left< \begin{matrix} AzH\text{-}CO \\ | \\ AzH\text{-}CH^2 \end{matrix} \right. + 2AzO^3Ag + 2AzH^3 = C^7H^6 \left< \begin{matrix} Az{=}C(OH) \\ | \\ Az{=}CH \end{matrix} \right. + 2AzO^3AzH^4 + Ag^2.$$

L'action de l'iode, en présence du bicarbonate de sodium, conduit à la même conclusion.

Acide chloropropionique et crésylènediamine. — Le produit de la réaction entre ces deux composé cristallise difficilement et fond à 130-140° ; il est très oxydable et se transforme très facilement en *méthyloxytoluquinoxaline* $C^7H^6 \left< \begin{matrix} Az{=}C(OH) \\ | \\ Az{=}C(CH^3) \end{matrix} \right.$ fusible à 238° ; le même produit, obtenu par l'action de l'acide pyruvique sur la crésylène-diamine (t. **48**, p. 290) fond à 220°. Cette différence tient évidemment à ce que l'on a affaire à des mélanges de deux isomères de position des groupes $(OH)_\alpha$ et CH^3 du noyau azoté par rapport au méthyle du groupe métacrésylique.

L'éther bromo-isobutyrique, en réagissant sur la crésylènediamine, fournit un produit très stabe, la *diméthylhydroxytoluquinoxaline* $C^7H^6 \left< \begin{matrix} AzH\text{-}C(CH^3)^2 \\ | \\ AzH\text{-}CO \end{matrix} \right.$, qui cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 227°, à peu près insolubles dans l'eau, et douées de caractères basiques ; ce corps se dissout en effet dans les acides étendus et non dans les alcalis. Traitée par l'anhydride acétique, la diméthylhydroxytoluquinoxaline fournit un *dérivé acétylé* $C^{11}H^{12}Az^2O.C^2H^3O$ qui cristallise dans l'alcool en petites aiguilles fusibles à 206°. L'action de l'azotite de sodium sur sa solution chlorhydrique donne naissance au *dérivé nitrosé* $C^{11}H^{13}Az^2O.AzO$ qui forme un précipité volumineux, jaune pâle, fusible à 153-154°

en se décomposant. L'acide azotique fumant ne l'oxyde pas, mais le transforme en un *dérivé dinitré* $C^{11}H^{12}Az^2O(AzO^2)^2$ qui fond à 280° et qui cristallise en lamelles orangées. Les agents oxydants, comme l'acide chromique et le permanganate, fournissent des produits mal définis. ED. W.

Sur les alcaloïdes de la noix d'aréca; E. JAHNS (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3404). — Pour extraire les alcaloïdes de la noix d'aréca, on la réduit en poudre et on traite cette poudre par trois fois son poids d'eau froide aiguisée de 2 grammes d'acide sulfurique concentré pour 1 kilogramme de matière. On remet la masse à l'action de la presse et le liquide obtenu à l'évaporation. On filtre la solution concentrée et après refroidissement on la traite par l'acide sulfurique et l'iodobismuthate de potassium. Il faut éviter d'ajouter ce réactif en excès. Il se forme un précipité cristallin d'un rouge grenat, que l'on filtre au bout de quelques jours et que l'on fait bouillir pendant longtemps avec du carbonate de baryum et de l'eau. Les alcaloïdes entrent en dissolution tandis que l'oxyiodure de bismuth et la matière colorante restent insolubles. On filtre et on évapore à un petit volume et l'on ajoute un excès de baryte caustique ; l'*arécoline* est mise en liberté ; on l'enlève par agitation avec l'éther. Le liquide résiduel est neutralisé par l'acide sulfurique et filtré. La solution contient, outre les iodhydrates des alcaloïdes, de l'iodure de baryum. On le traite successivement par le sulfate d'argent, la baryte caustique et l'acide carbonique. La solution, qui contient les alcaloïdes à l'état de pureté, est évaporée à sec, reprise par l'alcool et le chloroforme; l'*arécaïne* reste indissoute pendant qu'un troisième alcaloïde et la matière colorante entrent en dissolution. Cet alcaloïde, qui n'existe qu'en petite quantité, se présente sous forme d'une masse amorphe.

Le rendement en *arécoline* est de 0,07 à 0,1 0/0, le rendement en arécaïne est de 0,1 0/0.

Arécoline. — Cette base est liquide, incolore et huileuse ; sa réaction est fortement alcaline. Elle distille aux environs de 220°. Sa composition répond à la formule $C^8H^{13}AzO^2$.

Ses sels cristallisent facilement; son bromhydrate est anhydre et fond à 167-168°.

Son chloroaurate et son chloroplatinate forment des cristaux plus solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide.

L'arécoline jouit de propriétés vermifuges ; c'est à elle que sont dues les qualités curatives de la noix d'aréca.

Arécaïne $C^7H^{11}AzO^2 + H^2O$. — On fait cristalliser cette base

dans l'alcool à 60 0/0 ; elle est insoluble dans l'alcool absolu, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, le chloroforme et la benzine. Elle perd à 100° son eau de cristallisation, fond vers 213° en se boursouflant et se carbonise à une température plus élevée.

L'iodobismuthate de potassium donne une combinaison bien cristallisée avec cette base, tandis que l'acide phosphomolybdique et le tannin ne donnent qu'un louche. L'acide picrique ne forme rien, tandis que les chlorures d'or et de platine donnent des sels doubles bien cristallisés fondant respectivement à 186-187° et 213-214°.

L. BV.

Harmine et harmaline; O. FISCHER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 637). — L'auteur complète ses premières recherches sur ces deux bases. (*Bull.*, t. **45**, p. 692.)

Réduction de l'harmine. — L'harmine en solution dans l'alcool absolu est traitée par douze fois son poids de sodium ; puis on ajoute de l'eau et on chasse l'alcool par distillation ; le produit obtenu est purifié par cristallisation dans l'alcool étendu. On obtient ainsi des aiguilles aiguës fondant à 199°, dont les solutions présentent une faible fluorescence bleu-verdâtre qui s'accentue par les oxydants ; c'est une tétrahydroharmine $C^{13}H^{16}Az^2O$, base secondaire, donnant un dérivé nitrosé par l'acide nitreux.

Tétrabromoharmine. — L'harmine, dissoute dans l'acide sulfurique étendu et traitée par l'eau de brome en excès, donne un précipité rouge flooonneux, qu'on filtre et qu'on lave avec soin. Séché sur la chaux vive, il devient jaune et répond à la formule $C^{13}H^{12}Az^2OBr^4$. Il se retransforme en harmine par simple ébullition avec l'alcool, les carbonates alcalins ou l'acide sulfureux.

Réduction de l'harmaline. — L'harmaline en solution alcoolique, traitée par le sodium, fixe deux atomes d'hydrogène et donne un corps identique à la tétrahydroharmine. La poudre de zinc et l'acide chlorhydrique donnent le même produit, quoique plus difficilement.

Harmalol. — On sait que l'acide chlorhydrique, agissant sur l'harmaline, fournit une belle matière jaune nommée harmalol. Voici comment on opère : 3 grammes d'harmaline sont chauffés à 150° avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, en tube scellé ; à l'ouverture, il se dégage du chlorure de méthyle ; on évapore le liquide au bain-marie et on obtient des cristaux dont la formule est $C^{12}H^{12}Az^2OHCl + 2H^2O$. Ces cristaux, traités par la soude, fournissent l'harmalol libre cristallisé en aiguilles rouges, solubles dans l'eau chaude, l'alcool, le chloroforme et fusibles

à 100-105°. La solution aqueuse s'oxyde à l'air et laisse déposer des matières résineuses.

Acétylharmalol. — On l'obtient en traitant l'harmalol par cinq à six fois son poids d'anhydride acétique au réfrigérant à reflux. On verse la liqueur dans l'eau chaude, on sépare une résine blanche par filtration à chaud, et le liquide filtré laisse, par refroidissement, déposer des cristaux jaunes ayant la formule $C^{14}H^{16}Az^{2}O^{6}$.

Acide harminique. — S'obtient par oxidation de l'harmine en solution sulfurique par l'acide chromique ; il vaut mieux opérer en attaquant 2 grammes d'harmine dissous dans 20 grammes d'acide acétique par 9 grammes d'acide chromique dissous dans 40grammes d'eau ; au bout d'une heure, on obtient 1gr,2 d'acide harminique $C^{10}H^{8}Az^{2}O^{4}$.

L'harmaline, dans les mêmes conditions, fournit le même acide, ce qui s'explique facilement, car l'oxydation de l'harmaline par l'acide chromique fournit de l'harmine.

Apoharmine. — Cette base s'obtient en distillant dans le vide l'acide harminique : il convient de n'opérer que sur 0gr,5 environ. Sa formule, résultant de l'analyse de la substance elle-même ainsi que de son chloroplatinate et de son chloroaurate, est $C^{8}H^{8}Az^{2}$. L'iodhydrate cristallise en aiguilles blanches fusibles à 220° sans décomposition. En solution sulfurique, elle absorbe 4 atomes de brome et donne une apoharmine tétrabromée d'un jaune citron.

Dihydro-apoharmine $C^{8}H^{10}Az^{2}$. — S'obtient par l'action de l'acide iodhydrique à 155-165° en présence du phosphore. Elle forme de brillantes aiguilles, fondant à 48-49° et possédant en solution sulfurique une belle fluorescence violette. Le chlorhydrate de cette base forme de fines aiguilles qui se décomposent sans fondre. Le chloroplatinate se présente en poudre cristalline orangée contenant 2 molécules d'eau. Le sel d'or fond à 149° et cristallise en aiguilles allongées brun-rouge.

C'est une base secondaire qui donne par l'acide nitreux une nitrosamine cristallisée en aiguilles fusibles à 134-135° et très volatiles.

Fusion de l'harmol avec les alcalis. — En fondant au creuset d'argent l'harmol avec la potasse caustique, on obtient un corps cristallisé en petites aiguilles, fondant à 246-247° en se décomposant et doué de propriétés acides. Sa formule est $C^{12}H^{10}Az^{2}O^{3}$; le sel ammoniacal précipite les dissolutions de sels de plomb, de cuivre, de calcium et d'argent. Par distillation dans le vide, cet acide fournit un sublimé cristallin de formule $C^{11}H^{10}Az^{2}O$ et se comportant tout à fait comme un phénol.

Toutes les tentatives faites pour reproduire par synthèse l'apoharmine et l'hydroapoharmine ont échoué. Il n'a pas été non plus possible de les identifier ni avec la tétrahydroquinoxaline ni avec aucune des amidines connues. Les auteurs se proposent de continuer leurs recherches. ET. B.

Sur quelques nouvelles cocaïnes; C. LIEBERMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 130). — En faisant réagir sur l'ecgonine l'anhydride γ-isatropique, celui-là même qui, d'après le mémoire précédent, donne l'acide ε-isatropique, on obtient l'isatropylecgonine, qu'on lave à l'eau pour lui enlever l'ecgonine non altérée et qu'on traite sans lui faire subir de purification par l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique sec. On agite ensuite avec de l'éther le produit de la réaction, et l'on a en solution dans l'eau le chlorhydrate de l'*isatropylcocaïne*, qui est identique à l'*isatropylcocaïne naturelle*.

6 grammes d'anhydride isatropique et 6 grammes d'ecgonine ont fourni 3 grammes d'isatropylcocaïne.

Anisylecgonine. — S'obtient en chauffant au bain-marie de l'ecgonine, de l'anhydride anisique et de l'eau. Elle cristallise en aiguilles incolores, solubles dans l'alcool, mais insolubles dans l'éther et fondant à 194°.

Anisylcocaïne. — Cette base reste visqueuse et ne se solidifie pas ; elle est insoluble dans l'eau, mais son chlorhydrate est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. L. BV.

Sur la morphine; L. KNORR (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 181). — L'auteur a l'intention de déterminer de quelle manière tient l'atome d'azote au noyau phénanthrénique.

Si l'on fait bouillir avec une lessive de soude l'*iodométhylate* de codéine, on le transforme en *méthylmorphiméthine* ou *codométhine*. L'iodhydrate de cette base a été dissous dans l'eau et décomposé par l'oxyde d'argent ; puis la liqueur filtrée est soumise à la distillation : il se dégage des gaz alcalins qui sont de la triméthylamine, et il se forme une masse cristalline qui, après purification, fond à 65° et a pour composition $C^{15}H^{10}O^{2}$.

L'anhydride acétique, chauffé à 160-200° avec la méthylmorphiméthine, donne quatre composés différents :

1° L'*acétylméthyldioxyphénanthrène*, qui fond à 131° (déjà obtenu par MM. de Gerichten et O. Fischer);

2° Une base huileuse dont l'iodométhylate fond à 295° ;

3° Une combinaison éthérée qui distille vers 160-186° ;

4° Une base volatile qui est la diméthylamine. L. BV.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur l'acide sulfureux et l'iodométrie; J. VOLHARD (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **242**, p. 93). — Dans le procédé de Bunsen pour le titrage de l'iode par l'acide sulfureux, il est nécessaire d'employer ce dernier en solution extrêmement étendue (au plus 0,04 0/0), et Bunsen l'explique en admettant qu'avec les liqueurs plus concentrées on a la réaction inverse, l'acide sulfurique étant réduit par l'acide iodhydrique formé. D'après cela, en ajoutant du chlorure de baryum qui fixe l'acide sulfurique au fur et à mesure de sa formation, l'action devrait être complète, ce qui n'a pas lieu. L'auteur montre que, en réalité, dans les solutions concentrées, l'acide iodhydrique réagit sur l'acide sulfureux, d'après l'équation

$$SO^2 + 4HI = S + 2H^2O + I^4,$$

et comme l'iode et l'acide sulfureux donnent de l'acide sulfurique

$$2SO^2 + 4H^2O + I^4 = 2SO^4H^2 + 4HI,$$

cela revient à un dédoublement de l'acide sulfureux en soufre et acide sulfurique,

$$3SO^2 + 2H^2O = 2SO^4H^2 + S.$$

On parvient à éviter cette réduction de l'acide sulfureux en ayant soin de verser la solution sulfureuse (dont le titre peut alors être beaucoup plus considérable) dans la liqueur d'iode, et non l'inverse comme on le fait généralement. O. SP.

Sur l'emploi du chlorhydrate d'hydroxylamine en analyse quantitative; A. LAINER (*Mon. f. Ch.*, t. **9**, p. 533). — Ce sel, chauffé légèrement en solution alcaline avec un sel d'argent quelconque, le réduit aisément et complètement avec dégagement de gaz. Le sel d'argent peut être soit à l'état indissous, soit à l'état de solution dans l'hyposulfite de sodium ou dans le cyanure de potassium. La séparation est tout à fait quantitative.

L. B.

Dosage de l'acétate de sodium brut; G. NEUMANN (*Journ. prakt. Ch.*, t. **38**, p. 91). — Après avoir décrit et discuté les procédés employés jusqu'à ce jour, il indique la méthode d'essai suivante qui donne d'excellents résultats.

L'opération se fait dans un ballon de 300 grammes muni d'un entonnoir à robinet parfectionné (*Ibid.*, p. 85); un réfrigérant de Liebig conduit les produits de la distillation dans un flacon jaugé

de un demi-litre, avec fermeture à l'émeri formant tube Durand (*Ibid.*). Ce récipient communique avec une série de tubes en U à chaux sodée; on aspire à travers tout le système un lent courant d'air parfaitement débarrassé d'anhydride carbonique. On met dans le ballon environ 2gr,5 d'acétate brut, et on remplit en partie le récipient avec de l'eau distillée. On fait alors tomber dans l'entonnoir 30 centimètres cubes d'acide phosphorique, de densité 1,12 (préférable à l'acide sulfurique qui, au contact des matières empyreumatiques, pourrait fournir de l'anhydride sulfureux), et on distille pendant une heure trois quarts environ, au bain de chlorure de calcium, de manière à ne pas dépasser 130°, et en ayant soin de renouveler par l'entonnoir l'eau qui s'est évaporée. La distillation terminée, on étend le contenu du récipient à un demi-litre, et on dose acidimétriquement l'acide acétique recueilli. L'augmentation de poids des tubes à chaux sodée donne l'anhydride carbonique contenu dans le sel à l'état de carbonate. Enfin, il suffit de traiter par l'acide chromique le résidu contenu dans le ballon, suivant le procédé Classen (*Lehrb. d. quant. Anal.*, 3e édit., p. 228), pour doser le carbone provenant des substances empyreumatiques.

L. B.

Appareils pour l'analyse chimique quantitative; G. NEUMANN (*Journ. prakt. Ch.*, t. **38**, p. 85. — L'auteur décrit les appareils suivants :

I. *Nouvelle burette pour l'analyse des gaz.* — Nous renvoyons au mémoire spécial, vu la difficulté de décrire l'appareil sans le secours d'une figure. Celui-ci peut fonctionner comme : 1° hydromètre; 2° burette de Bunte; 3° appareil de Zulkowsky pour les dosages d'azote, modifié par H. Schiff; 4° Nitromètre de Lunge.

II. *Disposition commode pour les filtrations.* — On emploie un entonnoir sur lequel s'adapte un couvercle joignant hermétiquement : ce dernier reçoit dans sa tubulure centrale un bouchon de caoutchouc qui donne passage à un tube effilé et recourbé sur la surface du filtre. Lorsque le précipité est recueilli, on le filtre, on adapte le couvercle, et, disposant le tout comme pour une filtration dans le vide, on exerce une légère succion. Le liquide laveur monte alors dans le tube et vient se déverser à la surface du précipité, qui se trouve convenablement agité par le remous du liquide.

III. *Entonnoir à goutte avec robinet à trois voies.* — Cet appareil permet de faire tomber goutte à goutte un liquide dans un ballon distillatoire, et en outre d'y introduire un courant d'un gaz

quelconque, en se servant du tube même qui a servi à l'introduction du liquide. C'est un entonnoir à brome dans lequel le robinet est percé suivant son axe et se prolonge en tube dans cette direction. Le bouchon à l'émeri de l'entonnoir est percé et se prolonge en tube qui se recourbe horizontalement. On réunit, à l'aide de caoutchoucs et d'un tube à T, les deux tubes dont on vient de parler. (Voir le surplus des détails et la figure dans le mémoire original.)

IV. *Flacon jaugé à fermeture particulière.* — Pour certaines distillations, l'auteur emploie comme récipient un flacon jaugé, dont le bouchon est constitué par un tube Durand. L. B.

Dosage de la glycérine pure contenue dans une glycérine brute; R. BENEDIKT et M. CANTOR (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 521). — Après avoir résumé et discuté les méthodes de dosage proposées jusqu'à ce jour, les auteurs décrivent le procédé suivant fondé sur ce fait que la glycérine se transforme quantitativement en triacétine lorsqu'on la fait bouillir avec un excès d'anhydride acétique. Si donc on reprend par l'eau, qu'on neutralise exactement, puis qu'on fasse bouillir avec une solution titrée de soude prise en excès, et enfin qu'on prenne le titre alcalimétrique de la liqueur, on a la quantité de soude employée à saponifier la triacétine, laquelle mesure la glycérine.

Pour opérer, on emploie :

1° Une solution d'acide chlorhydrique, normale ou demi-normale, soigneusement titrée ;

2° Une lessive de soude étendue, non titrée (au plus 20 grammes NaOH par litre) ;

3° Une lessive de soude concentrée (environ 100 grammes NaOH par litre).

On pèse 1 gramme à $1^{gr},5$ de matière à essayer, et on la chauffe dans un ballon de 100 centimètres cubes avec 7 à 8 grammes d'anhydride acétique et 3 grammes environ d'acétate de sodium anhydre ; on fait bouillir pendant une heure à une heure et demie au réfrigérant ascendant, on laisse refroidir, on ajoute 50 centimètres cubes d'eau et on fait bouillir encore au réfrigérant ascendant. On laisse refroidir et on filtre de manière à séparer un précipité blanc floconneux dû aux impuretés de la glycérine. Le filtre étant lavé et les liqueurs réunies, on ajoute un peu de phtaléine et on neutralise au moyen de la lessive de soude étendue, jusqu'à ce que la solution se colore en jaune-rougeâtre.

Alors on prélève 25 centimètres cubes de la lessive de soude

concentrée, et on titre avec l'acide chlorhydrique normal. D'autre part, on ajoute 25 centimètres cubes de la même lessive à la liqueur renfermant l'acétine, on fait bouillir un quart d'heure pour saponifier et on prend de même le titre. La différence des deux titres mesure la quantité cherchée de glycérine.

L'auteur montre au moyen d'essais faits sur de la glycérine pure, diluée dans de l'eau distillée, que le dosage est d'accord avec les chiffres fournis par la mesure de l'indice de réfraction par exemple.

Recherche et dosage des diglycérides (ou monoglycérides) dans les corps gras. — Il est évident que si l'on traite par l'anhydride acétique un corps gras dans lequel les acides gras ne satureraient pas entièrement la glycérine, il se fera un mélange de triglycérides et de triacétine. L'acide acétique consommé, estimé comme il vient d'être dit, mesurera donc le défaut de saturation de la glycérine dans le corps gras. Si l'on sait d'avance quel est le diglycéride existant dans le corps gras, on aura le moyen de doser celui-ci.

Ainsi les auteurs trouvent que la stéarine de l'huile de navette renferme 30 0/0 de diérucine. Par contre la cire du Japon ne renferme pas de dipalmitine. L. B.

Réactif de la fonction mercaptan; G. DENIGÈS (*C. R.*, 1889, t. **108**, 350). — Des traces de mercaptan en solution alcoolique donnent une coloration verte avec une solution sulfurique d'isatine. Les sulfures alcooliques ne donnent pas de coloration.

Les aldéhydes et les alcools supérieurs masquent la réaction.

Dans ce cas, on emploie le nitroprussiate de soude et une solution alcaline de mercaptan. La coloration rouge violet n'est pas due, comme on pourrait le croire, à la formation de sulfure alcalin, car cette solution alcaline de mercaptan ne donne pas de sulfure de plomb dans une solution alcaline de litharge.

Si la liqueur essayée contient des sulfures, on remplace l'alcali par une solution alcaline d'oxyde de plomb, et le précipité noir de sulfure de plomb n'empêche pas la coloration de se produire sous l'action du nitroprussiate. Les sulfures alcooliques n'agissent pas en solution alcaline sur le nitroprussiate. P. A.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'imprimerie Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 31.8.89.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 12 JUILLET 1889.

Présidence de M. Friedel.

Sont nommés membres non résidants :

M. Masset, 10, rue Saint-André, à Lille ;
M. le Dr Denigès, 58, cité du Cirque, à Bordeaux.

Sont présentés comme membres non résidants :

M. Demoussy, répétiteur à l'École d'agriculture de Grignon ;
M. Fleurent, répétiteur à la même École, présentés par MM. Hanriot et Millot.

M. Chabrié présente une note de M. Lapicque sur un procédé rapide de dosage du fer dans le sang. La méthode consiste à traiter le sang par l'acide sulfurique et azotique, et à mesurer au colorimètre Duboscq l'intensité de la teinte obtenue après addition de sulfocyanure de potassium. L'approximation atteint la première décimale.

M. C. Chabrié a pris les densités de vapeur des chlorures de sélénium $SeCl^4$ et $SeCl^2$ à 360° par la méthode de Meyer. Il résulte de ces expériences que le chlorure $SeCl^4$ se dédouble ainsi :

$$\underbrace{2SeCl^4}_{4\text{ vol.}} = \underbrace{Se^2Cl^2}_{2\text{ vol.}} + \underbrace{3Cl^2}_{6\text{ vol.}}.$$

La formule de dédoublement :

$$\underbrace{SeCl^4}_{2\text{ vol.}} = \underbrace{SeCl^2}_{2\text{ vol.}} + \underbrace{Cl^2}_{2\text{ vol.}},$$

ne paraissant pas admissible à cause de l'impossibilité d'obtenir le chlorure $SeCl^2$ par combinaison directe des deux chlorures connus.

M. Lindet entretient la Société d'une nouvelle méthode pour doser simultanément le saccharose et le raffinose dans les produits commerciaux. Ce qui rend la méthode ordinaire inexacte, c'est que le pouvoir rotatoire du raffinose inverti n'est pas constant et varie avec les quantités d'acide employées, le temps et la température de l'inversion.

L'auteur a trouvé que l'on obtenait des nombres d'une constance parfaite en faisant l'inversion des sucres par l'acide chlorhydrique en présence du zinc. Avant que le zinc soit saturé, les sucres ont le temps de s'intervertir, et l'acide, une fois saturé, ne peut plus attaquer les produits d'inversion, comme il le fait dans les conditions ordinaires.

M. Bigot, en traitant l'épichlorhydrine-β par le sodium, a obtenu de l'alcool allylique et un autre produit non encore étudié. Il ne se forme point de dioxyde, comme cela se passe avec l'épichlorhydrine ordinaire.

La dichlorhydrine symétrique, traitée de même, donne de l'alcool allylique, de l'épichlorhydrine et du propylène.

M. Le Bel publie un travail sur une fermentation particulière de la gélatine, favorisée par des additions d'acide qui saturent le carbonate d'ammoniaque ; il a obtenu une substance fixe non encore étudiée et les acides gras jusqu'à l'acide valérianique inclusivement.

M. Le Bel expose ensuite le résultat de ses recherches sur les carbures à chaîne latérale dans les pétroles naturels d'Alsace. Il se réserve de continuer ce travail.

M. C. Combes, à propos d'une récente note de M. Franz Feist, annonçant qu'il a préparé le diméthylpyrone au moyen de l'acide déhydracétique, rappelle qu'il a depuis longtemps préparé cette substance au moyen du chlorure d'acétyle et du chlorure de zinc. L'auteur a également signalé la relation de constitution de ce diméthylpyrone avec l'acide déhydracétique, relation appuyée sur le dédoublement exact en acétone et acide acétique sous l'influence des alcalis.

Les constantes physiques données par M. Franz Feist concordent avec les déterminations antérieures de M. C. Combes.

M. l'abbé Hamonet fait quelques réserves au sujet des formules attribuées à l'acide déhydracétique. Ayant préparé ce corps par une réaction qui peut être interprétée de différentes façons (chlorure de fer sur le chlorure d'acétyle), il l'a réduit par l'acide iodhy-

drique concentré et a obtenu ainsi un hydrocarbure dont il se propose d'étudier la constitution.

Il expose ensuite le résultat de ses recherches sur une nouvelle méthode de préparation des éthers β-acétoniques dans la série grasse. En traitant par l'alcool absolu le produit de la réaction du chlorure ferrique sur les chlorures acides, il a obtenu, outre le butyrylbutyrate d'éthyle dont il a déjà parlé, le proponylpropionate, l'heptoylheptoylate et le valérylvalérate d'éthyle, bouillant respectivement à 196-197°, 290-292°, 233-234°.

MM. Friedel et Crafts ont trouvé, en étudiant les procédés de séparation des hydrocarbures qui se forment en grand nombre dans l'action du chlorure d'aluminium sur la naphtaline, une méthode nouvelle pour régénérer les hydrocarbures de leurs combinaisons sulfoconjuguées. Elle consiste à chauffer les sels de sodium ou de potassium de ces acides en présence d'un grand excès d'acide phosphorique (D = 1,7) en y faisant passer un courant de vapeur d'eau. On évite ainsi la formation d'acides disulfoniques indécomposables par la vapeur d'eau, ou l'oxydation de l'hydrocarbure aux dépens de l'acide sulfurique, qui se produisent souvent quand on emploie ce dernier acide, ainsi que l'ont indiqué MM. Armstrong et Miller.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 104. — Action de l'acide carbonique sur les produits de la fermentation; par M. L. LINDET.

Au mois de mars 1888, j'ai voulu rechercher quelle était l'action de l'acide carbonique en excès sur la marche et les produits de la fermentation.

On sait, en effet, que l'alcool exerce vis-à-vis de la levure une influence retardatrice, qu'un moût qui contient de 13 à 15 0/0 d'alcool cesse de fermenter; il était intéressant de savoir si l'autre produit principal du dédoublement du sucre, l'acide carbonique, pouvait, atteignant une limite déterminée, exercer une action analogue.

N'ayant obtenu, dans cet ordre d'idées, que des résultats négatifs, j'avais négligé jusqu'ici de les publier, et j'en avais abandonné l'étude, quand j'ai appris que M. Prandtl, d'un côté, et

M. G. Foth, de l'autre, s'occupaient de cette question et avaient abouti, l'un et l'autre, à des conclusions contradictoires.

Sans vouloir entrer dans la discussion et sans vouloir réclamer la priorité, j'exposerai le résultat d'une expérience dont la netteté ne laisse aucun doute sur la conclusion qu'il convient d'en tirer.

Étudier l'action de l'acide carbonique sur la fermentation revenait à étudier l'action de la pression, cette pression étant fournie par l'acide carbonique né de la fermentation même.

J'ai, dans quatre flacons semblables, placé un moût de bière préalablement acidulé (2gr,7 SO^4H^2 par litre) ; j'ai, au même moment, ensemencé les moûts avec une quantité de levure représentant, dans chacun des cas, 0gr,2 de levure sèche 0/0 ; les flacons étaient munis de tubes abducteurs qui plongeaient, l'un de quelques millimètres dans le mercure, l'autre de 20 centimètres, l'autre de 40 centimètres, l'autre enfin de 60 centimètres ; le contenu de ce dernier flacon supportait donc une pression voisine d'une atmosphère.

Malgré ces conditions différentes, les fermentations se sont poursuivies dans chacun des cas avec la même régularité, et les résultats que j'ai obtenus, en dosant ensuite l'alcool et la levure formés, montrent que l'action de la levure n'a été, en aucune façon, entravée par la présence de l'acide carbonique en excès et sous pression.

L'alcool a été dosé en prenant au flacon et à 15° la densité du liquide distillé ; la levure a été recueillie, séchée et pesée sur filtre taré, déduction faite, bien entendu, de la levure introduite au moment de la mise en levain.

	Alcool.	Levure sèche formée du moût.
A. Pression = 0cm,2 de mercure.......	6.10 %	0.32 %
B. Pression = 20 —	6.06	0.36
C. Pression = 43 —	6.06	0.30
D. Pression = 60 —	6.12	0.32

Les résultats sont donc identiques, et l'on peut affirmer qu'entre ces limites, l'acide carbonique et la pression n'ont pas agi sur la marche générale de la fermentation.

N° 105. — Appareil pour prendre la densité des fruits, pommes de terre, topinambours et autres tubercules et racines ; par MM. BAILHACHE et COMMELIN.

On a souvent besoin, dans les laboratoires agronomiques, de déterminer la densité des fruits, racines ou tubercules, ce qui

permet de déduire avec une suffisante exactitude leur teneur en principes immédiats, tels que le sucre, l'amidon ou l'inuline.

Plusieurs méthodes sont employées à cet effet. Les plus généralement en usage sont : 1° la balance hydrostatique ; 2° le procédé de l'eau salée ; 3° la mesure du volume d'eau déplacée indiquée par Stohmann.

Ces méthodes donnent de bons résultats avec les fruits ou racines plus denses que l'eau.

La balance hydrostatique peut être employée avec avantage pour ceux qui sont plus légers, en remplaçant l'eau par l'alcool ; mais il n'en saurait être de même pour ceux dont le poids spécifique est moindre que celui de l'alcool, ce qui se présente pour quelques poires et beaucoup de pommes, pour ne citer que les fruits.

L'appareil que nous avons l'honneur de présenter à la Société peut être appliqué dans tous les cas ; il est basé sur le déplacement du mercure dans deux vases communiquants, déplacement qui se transmet à une colonne d'alcool portant des divisions en indiquant la valeur en centimètres et demi-centimètres cubes.

Il se compose d'une cloche d'une contenance de 750 centimètres cubes environ reposant sur sa douille, qui la fait communiquer par un tube en verre deux fois recourbé avec un cylindre également en verre de 4 centimètres de diamètre, cylindre qui se termine, à sa partie supérieure, par un tube de verre long de $1^{m},30$ et de 1 millimètre et demi de diamètre intérieur.

Ces deux réservoirs, qui font fonction de vases communiquants, sont remplis de mercure à moitié de la hauteur de la cloche ; le cylindre contient de l'alcool coloré jusqu'à un peu au-dessus de la naissance du tube de verre en un point marqué O. Le tout repose, solidement enchâssé, sur une tablette en bois qui porte une planchette verticale destinée à soutenir le tube de verre divisé.

Dans cette planchette est pratiquée une rainure où vient glisser à frottement une tige de fer recourbée à angle droit qui joue librement du haut en bas de la glissière et peut être fixée à la hauteur que l'on désire à l'aide d'une vis. Cette tige de fer, amincie près de sa base en un point marqué d'un trait, se termine par de petites baguettes de même métal qui rayonnent de son extrémité comme les rais d'une roue. Le tout peut être descendu dans l'intérieur de la cloche ou remonté à volonté et sert à maintenir dans le mercure les objets dont on veut prendre la densité.

Avant de se servir de l'appareil, on doit le vérifier, c'est-à-dire s'assurer : 1° que la tige qui sert à immerger le fruit plonge dans

le mercure jusqu'au trait; 2° que la colonne d'alcool coloré affleure le point marqué O sur le tube divisé.

Pour prendre une densité, on pèse d'abord sur une balance ordinaire le fruit, le tubercule ou la racine en expérience. On l'immerge ensuite dans le mercure et on l'y maintient à l'aide de la tige de fer qui, d'abord soulevée, est amenée de nouveau à plonger jusqu'au trait. Il ne reste plus qu'à lire sur le tube de verre le nombre de centimètres et de demi-centimètres cubes qui représentent le volume du fruit. En divisant le poids du fruit par ce nombre de centimètres cubes, on obtient de suite la densité cherchée.

Cet appareil nous sert constamment à prendre la densité des pommes de terre, et, par suite, à en déduire la teneur en fécule. Il a été employé avec succès au laboratoire agronomique de Seine-et-Oise par le distingué professeur départemental d'agriculture, M. Rivière, pour déterminer la densité des fruits.

Les différents résultats obtenus offrent un intérêt de premier ordre et feront l'objet d'un travail que M. Rivière se propose de publier prochainement.

N° 106. — Réponse à la réclamation de M. N. Collie, touchant la préparation du fluorure de méthyle; par **MM. H. MOISSAN** et **MESLANS.**

Dans une note présentée aux *Comptes rendus de l'Académie des sciences* (1), nous avons indiqué un nouveau procédé de préparation du fluorure de méthyle, au moyen du fluorure d'argent et de l'iodure de méthyle. Ce composé avait été découvert par MM. Dumas et Peligot. Nous avons été amené ensuite à étudier certaines propriétés nouvelles de ce corps gazeux. M. N. Collie, qui, de son côté, avait préparé le même gaz en décomposant par la chaleur le fluorure de tétraméthylammonium (2), a adressé sur ce sujet une réclamation de priorité qui a paru dans le journal de la *Chemical Society* (3).

Dans la discussion qui a suivi la présentation de cette note, M. Thorpe semble craindre que les chimistes du continent ne s'astreignent pas avec assez de soins à citer leurs collègues étrangers.

(1) Préparation et propriétés du fluorure de méthyle et du fluorure d'isobutyle (*C. R.*, 31 décembre 1888 ; voir aussi *C. R.*, 23 juillet 1888, et *Bull. Soc. chim.*, t. **50**, p. 131).

(2) *Chem. soc.*, t. **53**, p. 624.

(3) *Chem. soc.*, t. **55**, p. 110.

Pour notre part, nous avons toujours tenu à indiquer aussi exactement que possible les auteurs qui avaient étudié les sujets que nous abordions. Les noms de Davy, de Gore, de Thorpe, de Mac-Ivor ont été maintes fois cités par nous à propos de nos différentes recherches sur les composés du fluor.

Présentement, nous ferons remarquer que si nous n'avons pas cité les premières recherches de MM. A.-T. Lawson et N. Collie, cela tient simplement à ce que leur mémoire portait pour titre : « Action de la chaleur sur les sels de tétraméthylammonium », titre qui n'a pas attiré notre attention relativement au fluorure de méthyle. D'ailleurs, nous ferons remarquer en terminant que leur préparation était complètement différente de la nôtre.

N° 107. — Sur l'action oxydante du nitrosocamphre sous l'influence de la lumière ; par M. P. CAZENEUVE.

Dans le mémoire que nous avons publié sur le nitrosocamphre (1) nous l'avons distingué de l'isonitrosocamphre de Claissen et Mannasse, qui est une oxime, notre corps étant un véritable nitrosé de substitution. Nous ajouterons qu'il donne magnifiquement la réaction bleue de Liebermann avec le phénol et l'acide sulfurique, ce qui confirme sa nature.

Nous signalions également sa décomposition sous l'influence de la lumière, ajoutant que sa solution alcoolique renfermait de l'aldéhyde après exposition à la lumière solaire, en même temps qu'il se dégage de l'azote.

Le phénomène nous a paru assez intéressant pour être approfondi à l'égard de quelques corps organiques. Nous avons aussi étudié cette action oxydante sur l'alcool, sur la mannite, sur la glycérine et finalement sur les acides formique et oxalique.

I. — Nous avons d'abord recherché quelles transformations subit le nitrosocamphre seul mis en suspension dans l'eau et exposé à la lumière solaire.

Le corps s'oxyde lui-même avec dégagement d'azote pur sans aucun dégagement de bioxyde d'azote, de protoxyde d'azote ou d'acide carbonique. Quel que soit le temps d'exposition à la lumière, le produit de transformation retient toujours de l'azote, environ 5 0/0, le nitrosocamphre primitif en renfermant 7,73 0/0.

En même temps, le corps a pris une teinte verdâtre et est très soluble dans l'alcool froid. Il a subi ainsi une autooxydation partielle avec condensation moléculaire. L'alcool abandonne une

(1) *Bulletin Soc. chim.*, 3e série, t. 1, p. 559.

matière d'aspect résinoïde et térébenthiné, qui paraît être un mélange. Ce mélange ne donne plus la réaction de Liebermann, ce qui indique la disparition du groupe AzO. L'action négative du chlorure d'acétyle montre qu'il ne s'est point formé de groupement alcoolique. La solubilité partielle dans les alcalis indique plutôt la formation d'acides. L'eau renferme une trace douteuse d'acide nitrique. Ajoutons que le phénomène est très lent : 1 gramme de nitrosocamphre dégage par heure deux ou trois décimètres cubes d'azote seulement.

II. *Action sur l'alcool.* — Exposé à la lumière solaire en solution alcoolique, le nitrosocamphre donne une forte proportion d'aldéhyde ordinaire en même temps qu'il se dégage de l'azote. Il se produit également un acide organique qui a tous les caractères de l'acide glycolique. Il ne paraît pas se former d'acide acétique. Comme en présence de l'eau, le nitrosocamphre paraît subir une auto-oxydation. Il se forme un produit d'aspect térébenthiné qui renferme encore de l'azote. Le dégagement d'azote est plus actif qu'au sein de l'eau. 1 gramme de nitrosocamphre en solution dans 500 centimètres cubes d'alcool donne 2 centimètres cubes d'azote environ par heure au soleil. Cette quantité varie d'ailleurs avec la température.

III. *Action sur la mannite.* — Sous l'influence du noir de platine la mannite se transforme en mannitose et acide mannitique, et cela sans production de glucose. Il nous a paru intéressant de rechercher si l'action oxydante du nitrosocamphre sous l'influence de la lumière ne donnait pas de glucose aux dépens de la mannite.

Une solution aqueuse de mannite à 5 0/0 a été additionnée de 5 grammes de nitrosocamphre finement pulvérisé, puis a été exposée soixante heures au soleil. Après filtration, nous avons constaté que le liquide réduisait énergiquement la liqueur de Fehling. Ni la mannite employée, ni le nitrosocamphre, décomposé seul au sein de l'eau, ne réduisent la liqueur de Fehling. La solution ne présente aucun pouvoir rotatoire, ce qui indique la formation de mannitose et non de glucose. Nous avons d'ailleurs isolé la mannitose et un acide qui nous a paru être de l'acide mannitique. Il s'est dégagé de l'azote pur dans cette opération comme précédemment. Le nitrosocamphre a subi lui-même la même transformation que dans les expériences précédentes.

IV. *Action sur la glycérine.* — Le noir de platine (Grimaux), le brome, l'acide azotique (Fischer et Tafel) transforment la glycérine en une aldéhyde ou en un mélange de ses aldéhydes qu'on a désignés provisoirement sous le nom de glycérose. Nous avons

essayé l'action oxydante du nitrosocamphre : 30 grammes de glycérine pure, sans action sur la liqueur de Fehling, ont été étendus de leur volume d'eau, puis additionnés de 10 grammes de nitrosocamphre finement pulvérisé. On a exposé au soleil ce mélange, quarante heures dans des cuvettes à photographie, pour favoriser l'action lumineuse. Le liquide filtré réduit alors énergiquement la liqueur de Fehling. En suivant la méthode de Fischer et Tafel, nous avons pu séparer ces aldéhydes de la glycérine, et constater à nouveau les propriétés réductives signalées par Grimaux et ces auteurs. Nous n'avons pas poursuivi plus loin l'étude de leur nature ni tenté des séparations.

Le nitrosocamphre, sous l'influence de la lumière, exerce donc une action oxydante qui paraît se rapprocher de celle du noir de platine, plus encore que de celle de l'acide azotique étendu. D'ailleurs, la production de ce dernier acide ne peut être invoquée pour expliquer le mécanisme de l'oxydation. On n'en trouve constamment que des traces douteuses dans les liqueurs. Nous avons essayé l'action du nitrosocamphre sur l'acide oxalique et l'acide formique, afin de mesurer en quelque sorte sa puissance oxydante. Son action est comparable à celle du permanganate. 1 gramme de nitrosocamphre a été délayé dans 100 centimètres cubes d'eau distillée tenant en dissolution 1 gramme d'acide oxalique. Le liquide, enfermé sous une éprouvette graduée munie d'un robinet ouvert plongeant dans l'eau, a donné en quarante-huit heures environ d'exposition à la lumière solaire 50 centimètres cubes de gaz. Ce gaz renfermait 5 centimètres cubes environ d'acide carbonique qui ne peut provenir que d'acide oxalique brûlé. Le dosage acidimétrique de la solution oxalique a d'ailleurs indiqué la disparition d'une quantité d'acide proportionnelle. La même opération, exécutée avec de l'acide formique, nous a également démontré la combustion partielle de cet acide. Il s'est formé, comme pour l'acide oxalique, une certaine quantité d'acide carbonique. Le nitrosocamphre, soit pur, soit en présence d'un excès de mannite, d'alcool ou de glycérine, ne donne pas d'acide carbonique. Cet élément est donc bien un produit de combustion des acides oxalique et formique.

Cette expérience, qui révèle la puissance oxydante du nitrosocamphre sous l'influence de la lumière, rappelle dans une certaine mesure certains actes chimiques végétaux. La formation de la chlorophylle et des matières colorantes des fleurs qui paraît bien liée à l'intervention de la lumière peuvent être le résultat d'actions oxydantes opérées par l'intermédiaire de composés oxygénés

décomposables par la lumière elle-même. Cette hypothèse n'a rien d'invraisemblable. Assurément, le dégagement d'azote dans l'action de notre substance prête au phénomène un caractère spécial, mais le rapprochement mérite toutefois d'être fait.

Nous avons observé qu'une solution aqueuse de chlorhydrate de naphtylamine α, mise en contact avec le nitrosocamphre et exposée à la lumière, donnait naissance à une matière colorante rouge-violacé produit d'oxydation déjà connu d'ailleurs, mais qui apparaît ici sous l'influence de la lumière, comme dans le règne végétal.

N° 108. — Combinaison des aldéhydes avec l'acide hypophosphoreux. Acides dioxyphosphiniques ; par M. J. VILLE.

J'ai montré dans une note précédente (1) que l'aldéhyde benzoïque, sous l'influence de la chaleur, s'unit directement à l'acide hypophosphoreux pour donner un acide trivalent et monobasique, l'acide dioxybenzylphosphinique. En poursuivant cette étude, j'ai constaté que cette propriété n'est pas spéciale à l'aldéhyde benzoïque; d'autres aldéhydes se comportent de même. Quand on les chauffe au bain-marie avec l'acide hypophosphoreux, dans une atmosphère de gaz carbonique, elles s'unissent directement à cet acide et donnent des produits de même constitution que le dérivé benzoïque, des *acides dioxyphosphiniques*. J'indique dans cette note les dérivés obtenus avec les aldéhydes œnanthylique, isovalérique, cuminique et salicylique.

ACIDE DIOXY-ŒNANTHYLPHOSPHINIQUE $(C^6H^{13}-CH.OH)^2PO.OH$. — Quand on fait digérer, à une température voisine de 95°, l'œnanthol avec de l'acide hypophosphoreux, les deux liquides restent séparés; la couche huileuse aldéhydique, couche supérieure, se colore et se résinifie pour la plus grande part, se transformant peu à peu en une masse jaunâtre de consistance butyreuse. Si on opère avec addition d'alcool, la couche supérieure, moins abondante que dans le cas précédent, à cause de la dissolution d'une partie de l'aldéhyde, disparaît peu à peu, et on constate, après six à sept heures, l'existence d'un liquide homogène légèrement coloré en jaune. On chauffe pendant quarante-huit heures environ : par refroidissement, on obtient un produit cristallisé qui, après purification, se présente sous la forme d'un corps blanc constitué par des lamelles transparentes, anhydres, très peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool bouillant.

(1) *Comptes rendus*, t. **107**, p. 659 ; *Bull. Soc. chim.*, t. **50**, p. 604.

Ce corps fond vers 160° en un liquide limpide, rouge foncé, puis se décompose avec mise en liberté d'aldéhyde œnanthylique et d'hydrogène phosphoré, et laisse un charbon volumineux.

Sa réaction est fortement acide : il donne avec les bases des sels bien définis. Il est sans action réductrice sur le sulfate de cuivre et l'azotate d'argent ammoniacal. Distillé avec de l'eau et du bioxyde de manganèse, il fournit des gouttelettes huileuses d'œnanthol. Quand on le chauffe pendant plusieurs heures en tube scellé vers 135°, avec de l'acide sulfurique étendu, il donne de l'aldéhyde œnanthylique et de l'acide phosphoreux, avec un peu d'acide phosphorique.

L'analyse montre que ce dérivé œnanthylique renferme les éléments de 2 molécules d'œnanthol et d'une molécule d'acide hypophosphoreux. J'ai obtenu en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
C..........	57.02	56.98	»	»	57.15
H..........	10.60	18.71	»	»	10.54
Ph..........	»	»	10.49	10.21	10.54
O..........	»	»	»	»	21.77

Ce corps est un acide trivalent et monobasique. Sa fonction acide est indiquée par la composition de sels définis, bien cristallisés pour la plupart ; j'ai pu mettre en évidence sa double fonction alcoolique par la formation d'un dérivé acide diacétylé.

Sel de baryum $[(C^6H^{13}-CH.OH)^2PO.O]^2Ba.3H^2O$. — Fines aiguilles microscopiques, solubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool, renfermant 3 molécules d'eau de cristallisation qu'elles perdent à 100-105° [H^2O trouvé en centièmes 6,80 (théorie, 6,95)].

Le sel anhydre a donné à l'analyse en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Ba..........	18.83	18.95
Ph..........	8.60	8.57

Sel de potassium $(C^6H^{13}CH.OH)^2PO.OK.4H^2O$. — Sel soluble dans l'eau et dans l'alcool. Par évaporation de sa solution alcoolique, il se dépose sous forme de lames arborescentes, renfermant 3 molécules d'eau de cristallisation qu'elles perdent vers 105° : [H^2O trouvé en centièmes, 18,06 (théorie, 17,82)].

L'analyse du sel anhydre a donné en centièmes :

	Trouvé.		
	I.	II.	Théorie.
K..........	11.62	»	11.75
Ph..........	»	9,17	9.34

Sel de plomb $[(C^6H^{13}-CH.OH)^2PO.O]^2Pb.3H^2O$.—Granulations cristallines très peu solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ce sel renferme 3 molécules d'eau de cristallisation, qu'il perd vers 105° : [H^2O trouvé en centièmes, 6,70 (théorie, 6,37)].

L'analyse du sel anhydre a donné en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Pb	26.17	26.10
Ph	7.93	7.82

J'ai pu obtenir le dérivé diacétylé de l'acide dioxy-œnanthylphosphinique, mettant ainsi en évidence la double fonction alcoolique de cet acide monobasique.

Dérivé acide diacétylé (*Acide diœnanthyloxacétylphosphinique*) $(C^6H^{13}-CH.OC^2H^3O)^2PO.OH$.—Obtenu en faisant digérer au bain-marie l'acide dioxyœnanthylphosphinique avec un excès de chlorure d'acétyle. C'est un corps blanc jaunâtre, cristallisé, de consistance légèrement caséeuse, fusible à 94°. Insoluble dans l'eau, il se dissout très facilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme; ces solutions abandonnent, par évaporation, de fines aiguilles radiées, microscopiques. La potasse le saponifie avec formation d'acétate et de dioxyœnanthylphosphinate de potassium.

L'analyse de ce composé a donné en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Calculé pour $(C^6H^{13}-CH.OC^2H^3O)^2PO.OH$.
C	56.93	57.03	»	»	57.14
H	9.48	9.30	»	»	9.26
Ph	»	»	8.24	8.11	8.20
O	»	»	»	»	25.40

Acide dioxy-isoamylphosphinique $(C^4H^9-CH.OH)^2PO.OH$. — Quand on chauffe au bain-marie vers 95°, dans une atmosphère de gaz carbonique, l'aldéhyde isovalérique avec de l'acide hypophosphoreux, on observe que la couche supérieure, formée par l'aldéhyde, se colore et diminue peu à peu d'épaisseur pour disparaître d'une manière complète après environ deux heures. Le liquide homogène ainsi obtenu ne tarde pas à présenter quelques grumeaux cristallisés qui augmentent jusqu'à occuper, après quelques heures, la masse entière de la liqueur. Ces cristaux recueillis, lavés et dissous dans de la potasse, donnent, par addition d'acide chlorhydrique, un produit très blanc constitué par de petites masses globuleuses de fines aiguilles ou de lamelles aciculaires.

Ce corps est très peu soluble dans l'eau, plus facilement soluble dans l'alcool qui, par évaporation, l'abandonne en lames hexago-

nales microscopiques. Il fond vers 160° en un liquide incolore, limpide, puis se décompose en donnant de l'aldéhyde isovalérique, de l'hydrogène phosphoré et un charbon volumineux. Chauffé à 135° en tube scellé avec de l'acide sulfurique étendu et porté à l'ébullition avec de l'eau et du bioxyde de manganèse, il se comporte comme l'acide dioxyœnanthylphosphinique et donne de l'aldéhyde isovalérique.

La composition de sels bien définis et la formation d'un dérivé acide diacétylé montrent que ce corps est un acide trivalent et monobasique. Il a donné à l'analyse les chiffres suivants pour sa composition en centièmes,

	I.	II.	III.	IV.	Calculé pour $(C^4H^9\text{-}CH.OH)^2PO.OH$.
C.........	50.29	50.36	»	»	50.42
H.........	9 81	9.78	»	»	9.66
Ph.......	»	»	12.85	13.00	13 03
O.........	»	»	»	»	26.89

Sel de baryum $[(C^4H^9\text{-}CH.OH)^2PO.O]^2Ba, H^2O$. — S'obtient en croûtes cristallines ou sous la forme de fines aiguilles groupées autour d'un centre commun. Ce sel est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool; il renferme une molécule d'eau de cristallisation qu'il perd à 100-105° [H^2O trouvé en centièmes 2,92 (théorie 2,86)]. L'analyse du sel anhydre a donné en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Ba..........................	22.65	22.42
Ph..........................	10.14	10.15

Sel de potassium $(C^4H^9\text{-}CH.OH)^2PO.OK, 3H^2O$. — Corps très soluble dans l'eau et dans l'alcool, presque complètement insoluble dans l'éther et le chloroforme. Il cristallise par évaporation, dans le vide, de sa solution alcoolique sous la forme de faisceaux de lamelles, renfermant trois molécules d'eau de cristallisation : [H^2O trouvé en centièmes 16,31 (théorie 16,36)]. Le sel anhydre a donné à l'analyse, en centièmes :

	Trouvé.		
	I.	II.	Théorie.
K....................	13.96	»	14.13
Ph....................	»	11.24	11.23

Sel de plomb $[(C^4H^9\text{-}CH.OH)^2PO.O]^2Pb, 5H^2O$. — Granulations cristallines très peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, renfermant cinq molécules d'eau de cristallisation : [H^2O trouvé en centièmes

11,73 (théorie 11,67)]. L'analyse du sel anhydre a donné les nombres suivants en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Pb	30.14	30.39
Ph	8.92	9.10

Dérivé acide diacétylé (*acide di-isoamyloxacétylphosphinique* $(C^4H^9\text{-}CH.OC^2H^3O)^2PO.OH$. — S'obtient en faisant agir, au bain-marie, du chlorure d'acétyle en excès sur l'acide dioxy-isoamylphosphinique. C'est un sirop très épais, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. L'eau le saponifie lentement; cette saponification est plus rapide quand on chauffe ce corps avec une solution de potasse; on constate la formation d'acétate et de dioxy-isoamylphosphinate de potassium. L'analyse a donné en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Calculé pour $(C^4H^9\text{-}CH.OC^2H^3O)^2PO.OH$.
C.........	52.07	52.11	»	»	52.17
H..	8.40	8.59	»	»	8.39
Ph..	»	»	9.97	9.67	9.63
O.........	»	»	»	»	29.81

— *Acide dioxycumylphosphinique* $(C^9H^{11}\text{-}CH.OH)^2PO.OH$. — L'aldéhyde cuminique, traitée à chaud par l'acide hypophosphoreux, même en solution étendue, se résinifie. Cette résinification ne se manifeste plus, et on obtient un acide dioxyphosphinique quand on opère en liqueur alcoolique. Le dérivé cuminique est précipité de sa solution potassique par l'acide chlorhydrique en granulations cristallines, formant un produit très blanc, presque complètement insoluble dans l'eau, même à chaud, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il offre une réaction fortement acide, décompose les carbonates et donne avec les bases des sels définis.

Ce corps est sans action réductrice sur le sulfate de cuivre et l'azotate d'argent ammoniacal. Il fond vers 140° en un liquide épais, limpide, rouge-orangé et se décompose ensuite en donnant de l'aldéhyde cuminique, de l'hydrogène phosphoré et un charbon brillant. Chauffé en tube scellé à 130° avec de l'acide sulfurique étendu, il donne de l'aldéhyde cuminique. L'analyse de ce composé a donné en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Calculé pour $(C^9H^{11}\text{-}CH.OH)^2PO.OH$.
C.........	66.11	66.07	»	»	66.30
H.........	7.76	7.63	»	»	7.46
Ph........	»	»	8.50	8.61	8.56
O.........	»	»	»	»	17.68

Le *sel de baryum* anhydre a donné à l'analyse en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Ba	15.52	15.95
Ph	7.12	7.22

Acide dioxysalicylphosphinique $(C^6H^4.OH\text{-}CH.OH)^2PO.OH$. — L'aldéhyde salicylique, de même que l'aldéhyde cuminique, se résinifie quand on la traite à chaud par l'acide hypophosphoreux. Si la réaction s'effectue en liqueur alcoolique, on n'observe plus de résinification et l'aldéhyde s'unit à l'acide hypophosphoreux. Le dérivé salicylique est précipité de sa solution potassique par l'acide chlorhydrique sous la forme d'un produit gélatineux, qui se transforme en fines granulations quand on le chauffe quelques instants au bain-marie.

C'est un corps d'aspect terreux, de coloration rosée, faiblement soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans le chloroforme et la benzine. Il offre une réaction acide et décompose les carbonates. Il se dissout facilement dans la potasse; un excès d'alcali colore la liqueur en rouge. Sa solution aqueuse donne une coloration violacée avec le chlorure ferrique. L'acide azotique fumant l'attaque vivement et donne de l'acide picrique. Quand on le chauffe, il se décompose sans fondre, en donnant de l'aldéhyde salicylique, de l'hydrogène phosphoré et un charbon volumineux. L'analyse de ce corps a donné en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Calculé pour $(C^6H^4.OH\text{-}CH.OH)^2PO.OH$.
C	54.31	54.26	»	»	54.19
H	5.43	5.15	»	»	4.84
Ph	»	»	9.86	9.89	10.00
O	»	»	»	»	30.97

Le *sel de baryum* anhydre a donné à l'analyse en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Ba	18.59	18.17
Ph	7.99	8.21

Ainsi l'acide hypophosphoreux s'unit aux aldéhydes pour donner des acides trivalents et monobasiques, *acides dioxyphosphiniques*, dont la constitution doit être exprimée par la formule générale :

```
R-CH.OH
   |
   PO.OH .
   |
R-CH.OH
```

Ces acides sont sans action réductrice sur le sulfate de cuivre et

l'azotate d'argent ammoniacal. Ils tendent à se dédoubler avec mise en liberté de l'aldéhyde dont ils dérivent.

N° 109. — Sur les réactions des huiles avec l'azotate d'argent ; par M. R. BRULLE.

Amenés par nos recherches sur les caractères des huiles et de leurs réactions avec les divers réactifs à nous servir du nitrate d'argent, nous avons remarqué les curieux effets produits selon que nous nous sommes adressés aux huiles d'olive ou aux huiles de graines.

Si on traite 10 centimètres cubes d'une huile par 0,5 centimètre cube d'acide azotique fumant dans une capsule en porcelaine, et qu'on chauffe en agitant vivement le mélange jusqu'à ce qu'il se forme de la mousse, on obtient des colorations diverses, selon les huiles employées. Nous n'en tiendrons pas compte et nous continuerons le traitement en l'additionnant de 5 centimètres cubes d'une solution de nitrate d'argent à 25 00/00 dans de l'alcool à 90°.

Si on continue à chauffer, il vient un moment, vers 115° environ, où l'azotate d'argent se décompose brusquement et laisse déposer l'argent métallique ; on continue à chauffer de façon à faire disparaître les premiers reflets et on observe, d'une part, sur les parois de la capsule, la coloration de la mince couche huileuse qui l'imprègne en inclinant un peu la capsule ; de l'autre, les reflets métalliques chatoyant sur la surface du liquide.

En saponifiant les huiles et les traitant par la même méthode, les colorations obtenues sont toutes différentes, comme l'indiquera le tableau suivant :

HUILES.	COLORATIONS OBTENUES			
	A L'ÉTAT NATUREL.		SAPONIFIÉES.	
	Couche huileuse.	Reflets.	Couche huileuse.	Reflets.
Olive..........	vert-olive	vert	orangé de mars	vert de chypre
Coton...........	verte	cendre verte	terre de Sienne	violet de cobalt
Sésame..........	vert de chrome	bleu de Sèvres cl.	jaune d'or	violet de cobalt
Arachide........	jaune-verdâtre	vert-émeraude	laque de Perse	violet clair
Œillette.........	vert-olive	vert lumière bleu	ocre d'or	bleu
Cameline....	laque de Perse	bleu clair	chrome foncé	bleu
Lin.............	sang-dragon	vert-émeraude	noire	vert
Colza....	laque de Perse	vert de chypre	carmin brulé (1)	bleu outremer

(1) Après refroidissement, il se forme à la surface une cristallisation en aiguilles de couleur bleue.

Nous avons employé pour la désignation des couleurs, celles employées dans l'aquarelle.

En rapportant la teinte d'un mélange d'huile, traité comme nous l'avons indiqué, à celles du tableau, un chimiste un peu exercé arrivera facilement à déceler la présence d'une huile de graines dans de l'huile d'olive, à en déterminer la proportion à moins de 5 0/0, à en définir l'espèce.

(Section agronomique de Nice.)

N° 110. — Essai rapide des suifs et des corps gras solides succédanés des suifs; par M. Henri TAFFE.

Les corps gras solides, d'origine animale, destinés à l'éclairage, sont le plus souvent examinés en vue de déceler la fraude des substances les plus chères, telles que l'acide stéarique, par celles de moindre valeur, le suif plus ou moins privé d'oléine, par exemple.

Les octrois des villes qui perçoivent un droit plus élevé sur l'acide stéarique (considéré comme éclairage de luxe) que sur le suif (auquel s'adressent les plus pauvres) ont à surveiller la fraude inverse, celle qui consiste à tenter de faire pénétrer comme *suifs* des articles plus ou moins riches en acide stéarique.

Ayant été récemment chargés par l'administration de l'octroi de Nice d'examiner un corps gras solide en tablettes, pour illuminations, prétendu suif par le destinataire (et qui aurait déjà été infructueusement soumis à l'examen du Bureau municipal d'hygiène), nous nous sommes dit qu'il y avait peut-être moyen, dans ce cas particulier, de couper court avantageusement à une analyse complète et toujours assez onéreuse de la matière de ces tablettes *par un simple dosage acidimétrique*, à l'aide des liqueurs alcalines titrées.

En effet, le suif ne contient guère que de petites quantités d'acides libres, provenant, soit du rancissement, soit d'un commencement de saponification, lors du traitement de la graisse brute à chaud.

A l'essai, nous avons obtenu comme moyenne d'acidité libre de plusieurs échantillons de suifs de chandelle trouvés dans le commerce, et évaluée en acide stéarique, 3,6 0/0.

L'expérience, faite sur des bougies stéariques de bonne qualité et sur de la stéarine du commerce, nous a donné sensiblement 100 0/0 d'acides gras libres, évalués en acide stéarique. (Nous disons *sensiblement* ou, *en nombres ronds*, parce que nous pensons que, dans ces sortes d'essais, il est inutile d'affecter une

précision plus grande que celle qui est permise par les inévitables erreurs d'expérience.)

Restait à évaluer l'acidité libre du suif soumis à notre examen. Le chiffre que nous avons trouvé, calculé en acide stéarique, d'une part décelait dans le corps gras suspect 100 0/0 d'acide libre, d'autre part ne différait pas sensiblement de celui fourni par l'acide stéarique pur du commerce. Il n'y avait donc pas de doute. C'était bien *de l'acide stéarique* qui était présenté à l'octroi comme *suif*.

Il nous reste à indiquer de quelle manière nous avons procédé, pour évaluer volumétriquement l'acide libre de corps solides de l'ordre des glycérides.

Nous avons fait dissoudre à une douce chaleur 5 grammes du corps gras solide dans 10 centimètres cubes d'huile d'olive de bonne qualité, et dont nous avions préalablement dosé l'acidité libre, évaluée en acide oléique, ou, ce qui revient au même, dont nous avions noté le volume de soude ou de potasse normale nécessaire pour la saturation de son acidité libre, en suivant pour cela le *procédé Carpentin* ou Carpentier, adopté par l'administration de la marine. A 10 centimètres d'huile placés dans un matras à fond plat, on ajoute 20 centimètres cubes d'alcool fort et une goutte de teinture de curcuma, on agite vivement et circulairement dans le sens horizontal, et on ajoute goutte à goutte de la soude normale contenue dans une burette de Gay-Lussac jusqu'à ce qu'une nouvelle agitation ne fasse plus disparaître la couleur rouge du curcuma en solution alcaline. On fait la lecture de la de soude ou de potasse normale employée et on calcule en acide oléique.

Aussitôt la dissolution effectuée, nous avons laissé refroidir jusqu'à la température ambiante, 20 — 30° centigrades, et nous avons répété le dosage, selon Carpentin, en ayant soin de tenir compte, dans chaque cas, de l'acidité libre du véhicule *huile*, évaluée en premier, et en rapportant l'acidité libre nette à 10 grammes de matière grasse solide.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Corps gras examinés.	Acidité libre exprimée en acide stéarique.
Huile d'olive (en acide oléique)	2.5 %
Suifs de chandelles (moyenne de plusieurs essais)	3.6
Acide stéarique de bougies, 1re qualité	100.0
Matière grasse suspectée	100.0

N° 111. — Sur un oxybromure cuivrique analogue à l'atacamite ; par M. Et. BRUN.

M. Berthelot a observé que les solutions de chlorure cuivreux dans le chlorure cuivrique se troublaient rapidement à l'air et laissaient déposer un précipité verdâtre d'un oxychlorure « probablement identique à l'atacamite ».

Les mêmes phénomènes se passent également quand on substitue comme dissolvant au chlorure cuivrique, les chlorures d'ammonium, de sodium et de potassium. En solution cuivrique et ammonique, le précipité est amorphe, d'une nuance assez claire; il possède bien la composition répondant à la formule

$$CuCl^2.3CuO.4H^2O$$

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Cl......................	57.4	58.1	57.1
Rr......................	16.6	»	16.0

Quand au contraire on se sert des chlorures de sodium ou de potassium saturés à chaud de chlorures cuivreux, le produit qu'on obtient est une poudre formée de cristaux très petits et de couleur plus foncée.

L'analyse donne des nombres plus approchés encore que les précédents.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Cl......................	57.5	57.2	57.1
Br......................	15.8	16.5	16.0

Guidé par ces résultats, j'ai été conduit à essayer cette même réaction en remplaçant les chlorures par les bromures correspondants.

Oxybromure cuivrique. — Une solution de chlorure de potassium, saturée à chaud de bromure cuivreux, fournit au bout de quelques jours, quand on l'abandonne au contact de l'air, un précipité vert assez foncé ; on décante le liquide surnageant, on lave à plusieurs reprises par décantation avec une solution de bromure de potassium, pour enlever les dernières traces de bromure cuivreux, et il reste une poudre en petits cristaux très nets et d'apparence quadratique.

Ce corps est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans les

acides étendus et dans l'ammoniaque ; il répond à la formule $CuBr^2, 3CuO, 3H^2O$

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Cu	49.40	49.04	49.16
Br	31.16	31.07	31.04

Le chlorure d'ammonium fournit le même corps ; la cristallisation est toutefois un peu moins nette.

Quand on essaye d'y doser l'eau par perte de poids, on trouve constamment un nombre trop fort 12,5 à 13 0/0 au lieu de 11,5. Cela s'explique aisément par les faits suivants : chauffé à 180-190° cet oxybromure n'éprouve au bout d'une heure ou deux qu'une perte de poids insignifiante ; tandis qu'à 210-215°, température où la déshydratation est complète, il se volatilise toujours des traces de bromure cuivrique, ce qui vient fausser le résultat. Enfin à 240-250° le corps est totalement détruit et le résidu abandonne à l'eau froide du bromure cuivrique qui s'y dissout, tandis que l'oxyde de cuivre reste sous forme de poudre noire.

L'oxydation de ces solutions par l'air est toujours très lente et n'est pas encore complète au bout de plusieurs semaines. Néanmoins on peut obtenir le précipité presque instantanément en se servant d'eau oxygénée comme moyen d'oxydation ; il est alors amorphe et d'une nuance plus claire :

	I.	II.
Cu	49.11	»
Br	30.70	30.92

Quand on a épuisé l'action de l'eau oxygénée, il ne reste plus trace de bromure cuivreux dans la liqueur, mais elle contient une notable quantité de bromure cuivrique ; la réaction semble correspondre à l'équation suivante :

$$3Cu^2Br^2 + 3H^2O^2 = CuBr^2.3CuO.3H^2O + 2CuBr^2.$$

Enfin, pour confirmer les résultats qui précèdent, j'ai essayé d'appliquer à l'oxybromure cuivrique la méthode qui a servi à M. Debray pour reproduire l'atacamite. On traite au bain-marie le sulfate de cuivre ammoniacal par un grand excès (15-20 p.) d'une solution concentrée de bromure de potassium. La réaction est terminée quand le liquide est redevenu incolore ; on obtient ainsi un précipité vert cristallin tout à fait semblable au premier. Je n'y ai dosé que le brome Br = 31,17 au lieu de 31,04).

Il semble probable que cet oxybromure, si semblable à l'ataca-

mite par ses propriétés et son mode de formation, doit présenter une constitution analogue. M. Berthelot, en effet, a montré que dans celle-ci, l'eau servait de lien principal à la molécule, et ne s'y trouvait pas simplement à l'état d'eau de cristallisation.

N° 112. — Sur les alcaloïdes de l'huile de foie de morue; par MM. Arm. GAUTIER et L. MOURGUES.

Conformément aux observations déjà faites par l'un de nous sur l'existence constante d'alcaloïdes dans les tissus des animaux aussi bien que dans leurs diverses excrétions et sécrétions normales, nous avons pensé que la bile, où Strecker avait depuis longtemps déjà découvert la choline $C^5H^{15}AzO^2$ (que l'on supposa d'abord être un produit d'altération) devait contenir plusieurs autres de ces alcaloïdes animaux ou *leucomaïnes* que l'économie produit sans cesse et dont elle tend à se débarrasser par voie d'oxydation ou d'excrétion.

A ce point de vue, l'étude d'un médicament célèbre qui contient notoirement divers matériaux biliaires, l'huile de foie de morue, méritait d'être reprise, malgré les beaux travaux dont elle a été l'objet, en particulier de la part de Jongh, de 1843 à 1853.

Suivant nos prévisions, cette huile contient, en effet, un certain nombre d'alcaloïdes dont quelques-uns très actifs. La recherche de ces leucomaïnes, et leur histoire chimique forment la partie essentielle de ce travail.

Origine, choix et essai des huiles de foie de morue. — Quoique nous ayons examiné aussi bien les huiles incolores ou peu colorées que les huiles brunes, nos études ont porté surtout sur les huiles fauves qui passent pour les plus actives (1) et que nous avons bientôt reconnues être les plus riches en alcaloïdes.

Nos huiles venaient des pays d'origine : Terre-Neuve et Norvège. On sait que l'on pêche sur les fonds de Terre-Neuve et d'Islande le *gadus morrhua* ou *asellus major*, la morue ordinaire et sur les côtes des îles Lofoden et de Norvège le *gadus callarias*, appelé *Dorsch* dans ces pays; il peut avoir de 30 à 50 centimètres de long; *le gadus carbonarius* se trouve en grande quantité près des côtes de Norvège et d'Angleterre; il donne une huile un peu plus claire qui se trouble l'hiver. Ce sont les trois principales espèces qui fournissent les huiles de foie de morue. Elles sont souvent mélangées avec les huiles retirées des foies d'autres gadoïdes;

(1) C'est l'opinion de Richter, de Schenck, de Jongh, de Trousseaux et d'un grand nombre de médecins modernes.

melangus, *brosme*, *lota*, quelquefois avec celles de *raies* et de *squales;* mais la fraude principale consiste à les additionner d'huiles de dauphin, de phoques ou de jeunes baleines.

Quoique ce ne soit pas ici le lieu de décrire l'extraction de l'huile de foie de morue, il importe toutefois de dire quelques mots pour expliquer l'origine de nos alcaloïdes.

Après avoir été privés de leurs annexes et lavés à l'eau, les foies sont entassés à l'état frais dans des chaudières ou des tonneaux que l'on finit de remplir avec de l'eau qu'on tiédit au bain-marie ou dans laquelle on fait arriver un jet de vapeur. Il s'en écoule d'abord une huile à peine jaune ou jaune-verdâtre, que l'on filtre sur la flanelle et qui constitue l'huile pâle ou vierge. — Mais bientôt, surtout s'ils ne sont pas immédiatement traités, les foies subissent un commencement de fermentation ou plutôt d'autodigestion qui a ce double résultat de les acidifier légèrement et de détruire en partie les cellules hépatiques. L'huile primitivement d'un blanc verdâtre se charge alors par *dissolution de matériaux biliaires* et prend la coloration blonde, madère ou fauve des huiles généralement reconnues pour être les plus actives. C'est à ce moment seulement qu'elles dissolvent les alcaloïdes dont nous allons parler, car l'huile vierge, celle qui coule jaune ou vert-jaunâtre, n'en contient que des traces.

Mais il est bon d'observer ici que ce phénomène, grâce auquel ces huiles se chargent ainsi de leurs produits les plus actifs, ne saurait être confondu, comme on l'a fait quelquefois, avec une putréfaction. La putréfaction des parenchymes chez les poissons, comme nous l'avons montré ailleurs, a pour effet de rendre le milieu alcalin, grâce à la formation de méthylamine et d'ammoniaque. Or, non seulement les huiles de foie de morue sont acides, mais nous n'avons pu retirer que quelques décigrammes d'ammoniaque et de méthylamine de 100 kilogrammes de ces huiles et elles ne contiennent ni les produits odorants ni les autres produits de la fermentation bactérienne.

Ce n'est qu'au bout de plusieurs jours et même de plusieurs semaines, dans les pays froids, que les foies dont on a retiré les huiles pâles, blondes ou fauves, s'altèrent profondément et fournissent par décoction avec l'eau une huile brune et nauséabonde qui ne peut servir qu'aux usages industriels (corroyerie, graissage, etc.).

Les huiles que nous avons étudiées venaient de Bergem. Malgré leur origine directe, nous les avons soumises aux essais suivants, qui caractérisent leur pureté et l'absence de toute fraude.

Leur densité à 15° est de 0,928; l'huile blanche authentique de morue a pour densité à cette température 0,9240 à 0,9256; l'huile brune 0,926 à 0,929.

Refroidie, notre huile s'épaissit. A —8° elle a la consistance du miel. Vers 0° elle reprend sa fluidité, mais non sa parfaite transparence. Or, les huiles de baleine, phoque, dauphin, se congélant à 0°, notre huile n'en contient donc pas une quantité sensible, ainsi qu'on va l'établir par l'expérience suivante :

M. Maumené a décrit un procédé très sensible et très pratique pour reconnaitre les mélanges d'huiles diverses. Il est fondé sur leur échauffement très variable lorsqu'on les mélange à l'acide sulfurique concentré. En particulier avec l'huile de foie de morue, lorsqu'on en verse 50 grammes dans 10 centimètres cubes d'acide sulfurique monohydraté et si l'on agite vivement avec un thermomètre; si au moment où la température cesse de monter on retranche du degré marqué la température initiale ambiante, on a la *mesure de l'échauffement*. Elle doit être, dans ce cas, de 89°,5. L'expérience faite avec nos huiles nous a donné 89°,3. Cet échauffement eût été de 63° à 73° avec les diverses huiles de baleine ou de dauphin, de 62° avec celle de colza, etc.

Ces essais préliminaires très satisfaisants et bien concordants, nous ayant démontré l'authenticité de nos huiles, nous pouvions les soumettre sans incertitude à un examen attentif.

Recherche préliminaire des alcaloïdes. — Il importait au début de notre travail, non seulement de vérifier avant tout les présomptions théoriques qui nous faisaient rechercher dans les huiles de foie de morue des alcaloïdes dont la présence n'y avait pas été signalée jusque-là, mais aussi au cas où ces bases s'y rencontreraient, de démontrer qu'elles ne résultaient pas de l'action des réactifs sur quelques-uns de leurs principes.

Dans ce double but, nous avons agité d'abord 1 litre d'huile avec de l'alcool à 83° C. Après que l'émulsion fut détruite, l'alcool fut évaporé et le résidu repris par l'eau très faiblement acidulée; après filtration et concentration la liqueur donne toutes les réactions des alcaloïdes complexes : chloroplatinates cristallisables en partie solubles, chloraurates insolubles très altérables; précipitation par l'iodure de potassium ioduré, par l'iodure double de mercure et de potassium, etc.

Une nouvelle, mais faible quantité d'alcaloïde était encore enlevée aux huiles lorsqu'après lavage à l'alcool on les reprenait par le même dissolvant acidulé.

Ces deux essais montrent que ces huiles contiennent bien des

alcaloïdes préexistant à tout traitement; en partie seulement solubles dans les dissolvants neutres.

Ils nous montrèrent en outre que les diverses huiles blanches, fauves ou brunes, contiennent des alcaloïdes en quantités très variables, et que les huiles jaunes, blanches ou blanc-verdâtre, n'en contiennent qu'une très minime proportion.

Etude des procédés d'extraction. — On a successivement essayé de mettre en liberté les alcaloïdes qui pouvaient être unis aux acides gras sous forme peu soluble dans les dissolvants : 1° en recourant à la saponification au moyen de la soude; 2° en agitant ces huiles avec des liqueurs acides plus ou moins étendues. Après nous être assurés que cette seconde méthode enlève intégralement tous les alcaloïdes, nous avons renoncé définitivement à la saponification, moyen très délicat à employer dans ce cas.

Nous avons recouru d'abord, comme liqueur acide d'épuisement, à l'acide chlorhydrique étendu (20 grammes d'acide par litre d'eau). Le liquide acide filtré, après agitation répétée avec l'huile, était saturé de carbonate sodique et distillé dans le vide ; le résidu repris par l'alcool à 95° C., donne une solution qui laisse déposer une matière brune odorante, visqueuse, insoluble dans l'eau où elle était auparavant dissoute et, par conséquent, produit par une altération qui indiquait un vice dans la méthode. Nons verrons plus loin que cette substance est un acide azoté apte à donner des sels avec les acides minéraux, sorte d'*alcaloïde-acide* très important, appartenant à la série pyridique.

Quoi qu'il en soit, la liqueur claire où s'est déposé cet acide, traitée par la potasse et agitée avec l'éther, fournit les alcaloïdes proprement dits. Leur poids, par cette méthode, s'est élevé de 0gr,350 à 0,480, par kilog. d'huile fauve. Cette quantité n'augmente pas si l'on emploie de l'alcool chlorhydrique affaibli d'eau.

Dans les deux cas, la saturation de la liqueur acide par les alcalis précipite une grande quantité de phosphate de calcium, primitivement dissous, comme nous le verrons, dans les huiles de foie de morue sous forme de lécithine, du moins en partie.

L'épuisement des huiles à l'alcool affaibli, additionné d'acide tartrique, nous a montré que, par cette méthode, on n'enlève pas la totalité des bases.

Après quelques autres tâtonnements, nous nous sommes arrêtés définitivement à la méthode suivante, pratique et rapide, qui permet de séparer d'un coup tous les alcaloïdes de l'huile et de l'acide visqueux qui tend à brunir tous les extraits et qui a rendu d'abord notre travail fort pénible.

Procédé définitif d'extraction des alcaloïdes de l'huile de foie de morue. — Cent kilos d'huile de foie de morue fauve sont traités méthodiquement par leur volume d'alcool étendu à 35° cent. et contenant 3 grammes d'acide oxalique par litre. On agite le tout dans 20 bouteilles de verre de 15 litres, dont l'air a été remplacé par de l'acide carbonique, pour éviter l'absorption de l'oxygène qui est très rapide. Les liquides alcooliques, siphonés après repos, sont saturés presque exactement par un lait de chaux, filtrés et distillés, à peine acidules, dans le vide à 40 degrés. Après réduction au vingtième, ils sont restés limpides et peu colorés. On les sature alors exactement par la chaux, et l'on termine la concentration dans le vide.

S'il s'agit d'extraire simplement la totalité de bases, on traito le résidu par de l'alcool à 83°, on filtre et on distille dans le vide, jusqu'à ce que tout l'alcool soit passé. La liqueur est alors additionnée de potasse caustique et épuisée par de l'éther, tant que celui-ci dissout quelque chose. Les bases sont précipitées de leur solution éthérée par de l'acide oxalique en poudre. Ces oxalates, lavés à l'éther et séchés, pesaient, par 100 kilos, 53 grammes. Ils étaient à peine colorés. Ils se dissolvent rapidement et presque totalement dans l'eau. On en sépare de nouveau les alcaloïdes par addition de potasse. Ils viennent alors surnager en une huile brune épaisse.

Cette méthode est la meilleure de celles que nous avons successivement essayées. Elle fournit presque autant d'alcaloïdes que lorsqu'on remplace l'acide oxalique par l'acide chlorhydrique, mais celui-ci, on l'a vu, rend les extraits indéfiniment altérables, en séparant l'acide brun visqueux dont on a déjà parlé.

Pour être bien certain que l'épuisement à l'alcool oxalique enlevait la totalité de l'air, on soumit les huiles, déjà épuisées par ce dissolvant, à un traitement nouveau avec de l'alcool affaibli, chargé de 4 millièmes d'acide sulfurique. La liqueur d'épuisement, privée d'acide sulfurique par le carbonate de baryte et la baryte, traitée comme ci-dessus, ne donna que des traces d'alcaloïde. Enfin, craignant qu'il ne restât dans le résidu des combinaisons basiques que ne décomposeraient pas les acides étendus, on fit passer dans 25 kilos d'huile ayant subi les deux traitements à l'acide oxalique et à l'acide sulfurique, un courant d'acide chlorhydrique gazeux, qui échauffa et saponifia partiellement les huiles. On les épuisa dès lors à l'eau froide. Cette solution, traitée comme il a été dit pour la recherche des alcaloïdes, ne donna plus qu'un indice de ces bases de poids inappréciable.

La totalité des bases enlevées par notre méthode s'est élevée, suivant les cas, de 0gr,380 à 0gr,485 par kilo d'huiles fauves ou brunes. Dans les huiles de foie de morue blanches ou vert dorées il a été possible de trouver des traces d'alcaloïdes, mais en si petite proportion que 10 kilos n'ont pas permis d'apprécier leur poids à la balance.

Si l'on tient compte de ce fait que si l'on reprend l'huile déjà épuisée à l'alcool oxalique, on obtient encore quelque peu de bases, on voit qu'on peut apprécier que leur poids ne s'élève pas à moins de un demi-gramme par kilo (1). C'est une quantité très sensible, car l'on verra plus loin leur grande activité.

Séparation des alcaloïdes. — On a vu que les oxalates, dissous dans un peu d'eau et traités par la potasse, laissent surnager à l'état huileux le mélange des alcaloïdes. Il reste dans les eaux potassiques une trace d'ammoniaque, une faible proportion de méthylamine, et l'acide spécial très remarquable qui brunit peu à peu les extraits lorsqu'ils sont acides. Nous reviendrons sur ce dernier point.

Les huiles alcalines sont séchées sur de la potasse caustique récemment fondue tant qu'il se sépare de l'eau. 52 grammes d'oxalate brut nous ont fourni 26gr,5 de bases libres et sèches.

Un premier examen nous ayant montré qu'elles étaient constituées par un mélange de bases fixes et de bases volatiles, nous les avons fractionnées attentivement au bain d'huile. Nous avons séparé d'abord la base bouillant jusqu'à 120°, puis continué la distillation dans le vide. Il passe dans ces conditions, vers 100°, une base huileuse et il reste un magma brun qu'on ne peut distiller sans décomposition.

On sépare ainsi le mélange de bases en trois parts :

(*a*) Alcaloïdes bouillant dans l'air au-dessous de 120°.

(*b*) Alcaloïdes volatils au-dessus de 120°.

(*c*) Alcaloïdes fixes. — Ceux-ci sont repris par l'acide chlorhydrique étendu et transformés en chloroplatinates, que l'on séparera par précipitations et cristallisations successives.

Après huit à dix tours de fractionnement des bases distillables à l'air ou dans le vide et séparation méthodique des chloroplatinates solubles ou peu solubles, les alcaloïdes de l'huile de foie de morue se classent comme il suit :

(1) On sait qu'on a l'habitude de prendre ce médicament par cuillerées. La cuillerée pesant 13gr,5 contient donc environ 6,5 milligrammes de ces alcaloïdes très actifs, ou 0gr,010 à 0gr,015 de leurs sels.

1° Fraction bouillant de 87 à 90° sous 770 millimètres de pression (*butylamine*). Elle forme environ le tiers des bases volatiles au-dessous de 120° et la sixième partie de la totalité des alcaloïdes;

2° Fraction bouillant de 95 à 100° (maximum de 97 à 98°) (*amylamine*). Elle forme près des deux tiers des bases volatiles au-dessous de 120° et le tiers de la totalité des bases de l'huile de foie de morue;

3° Faible fraction bouillant au-dessus de 100° et au-dessous de 115°. Nous verrons qu'elle est formée d'un mélange d'*amylamine* et d'*hexylamine;*

4° Partie bouillant de 198 à 200° sous la pression de 770 millimètres. C'est une *hydrolutidine*. Elle forme environ la cinquième partie des bases bouillant au-dessus de 120° et la dixième partie des bases totales;

5° Une base fixe solide, peu soluble, à laquelle nous donnons le nom d'*aselline*, dont le chloroplatinate très peu soluble, de couleur chair, se précipite, par addition de $PtCl^4$, dans le mélange des chlorhydrates obtenus avec les bases non volatiles, même dans le vide;

6° Les eaux-mères du chloroplatinate d'aselline, après avoir laissé déposer encore un peu de ce sel, donnent ensuite, par concentration, des cristaux d'un nouveau chloroplatinate beaucoup plus soluble, qui reste identique à lui-même, du commencement à la fin de la concentration. On en retire une base très importante, l'un des agents les plus efficaces, comme on verra, de l'huile de foie de morue, que nous avons nommé, pour cette raison, *morrhuine*. Elle forme les 3,5 dixièmes, ou environ le tiers, de la totalité des bases de l'huile.

Avant de décrire successivement ces différentes bases, il est bon, pour la clarté de l'exposition, de dire quels sont les acides spéciaux qui les accompagnent.

Séparation des acides qui accompagnent les bases dans les extraits d'huile de foie de morue. — On a vu que la potasse sépare les bases de la solution concentrée de leurs oxalates. Celles-ci enlevées, la liqueur potassique épuisée à l'éther, qui en retire encore une minime quantité, contient les acides fixes ou volatils auxquels ces bases étaient combinées et qu'avait dissous l'alcool acidulé. Pour recueillir ces acides, on ajoute à la liqueur un peu d'acide sulfurique et l'on sépare ainsi les corps suivants :

1° Un acide qui est mis en liberté, surtout si l'on chauffe un peu, sous forme d'une masse brune, visqueuse. Il est très peu soluble

dans l'eau, d'une odeur très légèrement aromatique, désagréable, rappelant à la fois l'huile dont il provient et les algues marines. Ce corps se solidifie lentement à froid et peut même cristalliser. Nous avons donné à cet acide, tout à fait spécial à l'huile de foie de morue qui le contient en assez grande proportion, le nom d'*acide morrhuique* (tiré de *gadus morrhua*).

Nous verrons plus loin que ce corps appartient à la série pyridique, et qu'il se comporte à la fois comme un acide et comme un alcaloïde, donnant, d'une part, des sels cristallisés avec diverses bases, de l'autre, des chloroplatinates, etc. ;

2° Cet acide séparé, il passe à la distillation des acides gras volatils : butyrique et formique ;

3° Il reste dans la liqueur (*a*) une proportion considérable d'acide phosphorique qui provient en partie, ainsi que nous le verrons, du dédoublement des lécithines qui se trouvent toujours dans ces huiles, (*b*) de l'acide phosphoglycérique qui a la même origine, et dont le sel de calcium se coagule à chaud en liqueurs un peu concentrées, (*c*) un peu d'acide sulfurique qu'on retrouve dans le résidu de l'épuisement de ces huiles par l'alcool acidulé d'acide oxalique ;

4° Le résidu est alors traité par le sous-acétate de plomb, et la liqueur filtrée, débarrassée du plomb par H^2S, est évaporée et reprise par de l'alcool à 98° C. L'évaporation de ce dissolvant laisse un résidu sirupeux que l'on soumet à la distillation dans le vide. Les parties bouillant dans ces conditions de 180 à 200°, chauffées avec un excès de bisulfate de potasse sec, dégagent abondamment de l'acroléine. Elle caractérise la présence de la glycérine dans ce résidu sirupeux. Cette dernière substance accompagne donc l'acide phosphorique et l'acide phosphoglycérique dans l'extrait acide des huiles, et il est même remarquable que la quantité de phosphate de chaux, qui se forme lorsqu'on sature ce résidu par un lait de chaux, augmente si on l'a fait bouillir au préalable avec un acide minéral, condition dans laquelle se décomposent les lécithines et l'acide phosphoglycérique. Nous verrons qu'en effet ces observations ont été confirmées par la découverte que nous avons faite des lécithines dans les huiles de foie de morue.

Telles sont, avec une trace de matière colorante, les substances alcalines et acides que l'alcool acidulé enlève à ces huiles. Parmi elles, seuls les acides butyrique, phosphorique et sulfurique y avaient été déjà signalés.

La matière que nous pensons être un acide biliaire et qui communique aux huiles de foie de morue la propriété caractéristique

de se colorer en beau violet lorsqu'on le mélange avec de l'acide sulfurique, ne se rencontre pas dans l'extrait alcoolique ou aqueux de ces huiles.

Étude particulière des divers alcaloïdes de l'huile de foie de morue. — L'on a dit précédemment par quelle méthode on était parvenu à extraire de ces huiles environ 0gr,5 d'alcaloïdes par kilo, et comment on les avait séparés en six bases définies, savoir: une *butylamine*, une *amylamine*, une *hexylamine*, une *hydrolutidine*, l'*aselline*, la *morrhuine*, enfin un *acide basique*, l'*acide morrhuique*, apte à s'unir aux acides et à donner un chloroplatinate. Nous allons successivement faire connaître ces six alcaloïdes.

Butylamine $C^4H^{11}Az$. — Elle constitue un liquide incolore mobile, d'une odeur fortement alcaline, attirant l'acide carbonique de l'air. Elle bout vers 86°. Sa densité de vapeur a été trouvée de 2,35 au lieu de 2,51 (densité théorique).

Son chloroplatinate est assez soluble, en lamelles jaunes d'or, bien cristallisé; il paraît inaltérable à 100°.

L'analyse a donné (1) :

	I.	II.	III.	Théorie pour $(C^4H^{11}Az)^2 2HClPtCl^4$.
C............	17.18	»	»	17.21
H............	4.50	»	»	4.30
Az.	»	4.51	»	5.01
Pt............	»	»	35.52	35.30
Cl...	»	»	38.40	38.18

D'après son point d'ébullition, et la réaction de l'alloxane qui la colore en rouge à chaud, cette butylamine est une base primaire $AzH^2(C^4H^9)$. La *butylamine normale* $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}AzH^2$ bouilant à 75°,5; l'*isobutylamine* $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH\text{-}CH^2\text{-}AzH^2$ bouillant à 65°,5; l'*éthylméthyl-méthylamine* $\begin{matrix}CH^3.CH^2\\CH^3\end{matrix}>CH\text{-}AzH^2$, qui dérive de l'alcool secondaire, bouillant à 63° ; la *triméthylcarbinolamine* $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>C\text{-}AzH^2$ bouillant à 45°, notre butylamine se rapproche le plus de la butylamine normale, bien qu'il soit remarquable qu'elle ne nous ait cependant pas présenté exactement le même point d'ébullition (2).

(1) *Analyse I :* Matière, 0gr,4307 ; $CO^2 = 0^{gr},2714$; $H^2O = 0^{gr},1763$. — *Analyse II :* Matière, 0gr,3174 ; Az = 0gr,01434. — *Analyse III :* Matière, 0gr,2664 ; Pt = 0gr,0958.

(2) Le point d'ébullition trouvé par nous peut comporter quelque incertitude

Nous avons fait quelques essais pour déterminer l'action physiologique de cette butylamine : 0gr,025 de son chlorhydrate, injectés à un jeune cobaye de 180 grammes, le mettent dans un état de stupeur. A dose plus élevée la butylamine est paralysante et convulsivante. A dose plus faible elle jette les animaux dans une sorte de somnolence avec paresse musculaire et conservation complète de l'intelligence. Elle excite la sécrétion rénale.

Amylamine $C^5H^{13}Az$. — Elle a été extraite et séparée des autres bases comme il est dit plus haut. Elle forme les deux tiers environ de la totalité des alcaloïdes de l'huile.

C'est un liquide incolore, mobile, d'une odeur forte, non désagréable. Sa densité à 0° est de 0,797. Elle bout à 97-98°. Elle est très caustique, attire l'acide carbonique de l'air et donne ainsi un carbonate cristallisé.

Son chlorhydrate est en beaux cristaux incolores, très solubles, non déliquescents, fusibles en une huile qui recristallise en faisceaux plumeux. Son goût est amer, désagréable.

Son chloroplatinate jaune d'or cristallise en feuilles minces, très solubles dans l'eau bouillante, qui ne l'altère pas.

L'analyse de la base libre nous a donné (1) :

	I.	II.	Calculé pour $C^5H^{13}Az$.
C	69.20	»	68.96
H	14.05	»	14.94
Az	»	16.58	16.09

Les points d'ébullition des amylamines connues sont :

Celui de l'amylamine normale CH^3-$(CH^2)^3$-CH^2-AzH^2 de 103° ; celui de l'*isoamylamine* $(CH^3)^2$=CH-CH^2-CH^2-AzH^2, obtenue par l'action de la potasse sur l'isoamylcarbimide, ou par distillation de la leucine avec les alcalis, de 95° ; ceux des *isoamylamines active et inactive*, de 96-97° ; celui de l'*amylamine tertiaire* (diméthyléthylcarbinolamine) $(CH^3)^2$=C(AzH^2)-C^2H^5 de 78°.

Notre amylamine, bouillant de 97 à 98°, paraît donc être l'isoamylamine répondant à l'alcool de fermentation : $(CH^3)^2$=CH-CH^2OH.

L'amylamine de l'huile de foie de morue est une base très

à cause de la faible quantité de matière distillée. Il a pu être élevé par la présence d'un peu d'amylamine, ce que semble indiquer la teneur en azote légèrement faible.

(1) *Expérience I :* Matière, 0gr,2319 ; CO^2 = 0gr,5887 ; H^2O = 0gr,2936. — *Expérience II :* Matière, 0gr,2503 ; poids de l'azote, 0gr,0431.

toxique : 4 milligrammes de son chlorhydrate, injectés sous la peau à un verdier, le tuent en trois minutes, c'est-à-dire plus rapidement que la même dose de venin de naja ou de crotale. A petite dose, 3 à 4 centigrammes par kilogramme et moins, elle excite les reflexes et la sécrétion urinaire. A forte dose, elle produit du tremblement, des convulsions et la mort. Ce tremblement est caractéristique et s'exaspère sous la moindre influence. L'animal est pris d'excitations subites qui le font s'élancer hors de sa cage comme mû par un ressort. Toutefois, il semble conserver toute son intelligence.

Hexylamine $C^6H^{15}Az$. — La distillation fractionnée ne nous a pas permis d'isoler complètement cette base qui ne forme que la sixième partie des alcaloïdes volatils. Mais en faisant les chloroplatinates des bases bouillant au-dessus de 100° et fractionnant ces chloroplatinates, celui d'hexylamine se concentre dans les eaux-mères, sans doute parce qu'il n'y existe qu'en faible proportion. Deux échantillons de ce chloroplatinate ont donné les nombres suivants :

	I.	II.	Calculé pour le mélange à molécules égales $(C^5H^{13}Az + C^6H^{15}Az)2HClPtCl^4$.
Carbone............	21.66	22.51	22.15
Hydrogène.........	5.51	5.31	5.04
Azote..............	5.02	5.03	4.69
Platine	»	32.12	32.55
Chlore.............	»	35.12	35.73

Le sel qui cristallise ainsi est donc un mélange à molécules égales de chloroplatinates d'amylamine et d'hexylamine, de même que les fractions bouillant de 92 à 94° sont un mélange à molécules égales de butylamine et d'amylamine d'après nos analyses (*trouvé* C = 18,48 ; H = 4,76 ; Az = 4,59 ; Pt = 34,68, au lieu de C = 18,88 ; H = 4,54 ; Az = 4,89 ; Pt = 34,61 que demande le mélange $(C^4H^{11}Az + C^5H^{13}Az)2HCl,PtCl^4$).

Les sels d'hexylamine jouissent des propriétés physiologiques ci-dessus décrites pour ceux de l'amylamine, mais à un degré beaucoup plus faible.

Dihydrolutidine $C^7H^{11}Az$. — On a vu comment on séparait cette base (voir plus haut). Elle forme la neuvième partie environ du poids des alcaloïdes de l'huile de foie de morue.

La partie de ces alcaloïdes bouillant de 198 à 200°, sous la pression de $0^m,770$ est constituée par une hydrolutidine, ainsi que le

démontrent les analyses suivantes faites sur la base libre (1).

	I.	II.	Calculé pour $C^7H^{11}Az$.
Carbone	77.31	»	77.07
Hydrogène	10.47	»	10.09
Azote	»	12.52	12.84

La densité de vapeur trouvée, réduite à 0°, a été de 3,3 au lieu de 3,8 chiffre théorique pour la formule $C^7H^{11}Az$. Elle indique une légère dissociation ou décomposition, dont nous nous sommes assurés, à la température de 299°. Nous opérions dans la vapeur de diphénylamine et par la méthode de V. Meyer.

Cette dihydrolutidine, la première connue, forme un liquide incolore, légèrement huileux, très alcalin, très caustique, d'une odeur vive non désagréable. Elle attire l'acide carbonique de l'atmosphère. En même temps, elle fonce et s'épaissit un peu. Elle est légèrement soluble dans l'eau, sur laquelle elle surnage d'abord à l'état de gouttes oléagineuses incolores. Elle bout à 199° corrigés.

Le *chlorhydrate* est amer ; lorsqu'on chauffe à 100° sa dissolution aqueuse il se dissocie partiellement. Il cristallise en aiguilles confuses, souvent associées en groupes à pointements aigus, ou en lamelles paraissant appartenir au prisme orthorhombique. Ce sel, très soluble dans l'eau, n'est pas déliquescent.

L'*azotate* réduit le nitrate argentique comme le font, d'après Hofmann, les bases hydropyridiques.

Le *sulfate*, légèrement amer, odorant, déliquescent, cristallise en fines aiguilles groupées en étoiles.

Le *chloroplatinate* jaune serin se précipite facilement en liqueurs un peu concentrées; il se redissout à chaud. Il cristallise en lamelles losangiques souvent superposées et imbriquées, quelquefois en fines aiguilles se rencontrant à angle aigu.

Bouilli quelque temps avec de l'eau, ce chloroplatinate perd de l'acide chlorhydrique et se transforme en *sel modifié* de couleur plus claire, beaucoup plus soluble que le précédent et cristallisant confusément.

Le *chloraurate*, soluble surtout à chaud, cristallise en longues aiguilles groupées en éventail et en tables minces losangiques. Il est peu altérable.

Iodométhylate. — Lorsqu'on mélange à froid l'hydrolutidine

(1) *Expérience I :* Matière, 0gr,2425; CO^2 = 0gr,6881; H^2O = 0gr,2236. — *Expérience II :* Matière, 0gr,3424; poids de l'azote, 0gr,0429.

avec de l'iodure de méthyle en petit excès, il cristallise bientôt une masse confuse d'iodure de méthyldihydrolutidinium. C'est un corps neutre, soluble dans l'eau et dans l'alcool, d'une odeur légèrement nauséuse. La potasse étendue en sépare une huile presque incolore, d'une odeur aromatique et alcaline, non désagréable, qui est la *dihydrométhyllutidine*, l'une des dihydrocollidines prévues. L'existence de cet iodométhyllutidine est une nouvelle caractéristique de la famille de notre dihydrolutidine.

Lorsqu'on soumet cet iodure de méthyldihydrolutidinium à l'action de la potasse très concentrée à chaud, on n'obtient pas, comme avec les iodométhylates des bases pyridiques ordinaires, la coloration rouge caractéristique de ces dernières bases. Cette réaction ne paraît donc pas appartenir aux dihydrures pyridiques.

Constitution de la dihydrolutidine. — Il nous a paru intéressant d'éclairer plus complètement la constitution de cet alcaloïde en étudiant ses produits d'oxydation. L'on sait que les bases pyridiques s'oxydent assez facilement sous l'influence du permanganate de potassium et donnent un acide carbopyridique contenant généralement autant de carboxyles qu'il y avait de chaînons latéraux ajoutés à la chaîne pyridique. Mais l'on a déjà remarqué que l'oxydation des bases hydropyridiques est toujours beaucoup plus difficile.

A une solution d'hydrolutidine (0gr,9 environ en 60 grammes d'eau) nous avons ajouté du permanganate de potassium tant que la liqueur, portée à 100°, décolore une quantité sensible de ce sel. On perçoit bientôt une odeur très agréable rappelant celle de la coumarine. Le produit d'oxydation qui se forme d'abord paraît contenir une aldéhyde à chaînon COH qui jouit de cette odeur caractéristique. A ce moment l'éther enlève, par agitation, à la liqueur refroidie une matière huileuse, cristallisable, odorante, qui précipite abondamment l'eau de brome, mais dont nous n'avons pu, faute de matière, pousser au delà l'examen. Pour éviter toute perte de cette substance odorante l'oxydation est alors continuée à 100° en tube scellé. La liqueur filtrée, évaporée, laisse un résidu qui abandonne à l'alcool bouillant un sel qui se sépare par évaporation en lamelles jaunâtres cristallines légèrement acides, d'un goût désagréable. Ce sel précipite en blanc l'azotate d'argent et ce précipité se redissout partiellement dans l'eau bouillante. Il précipite aussi, déjà à froid, l'acétate de cuivre en bleu clair; le précipité cuprique augmente et se réunit à l'ébullition. Ce sont là des caractères des acides carbopyridiques.

Ce sel de potassium fut dissous dans l'eau et précipité à froid

par l'azotate d'argent. Le sel argentique très altérable fut aussitôt lavé, essoré et séché à l'abri de la lumière. Il donna pour 100 à l'analyse les nombres: C = 35,5 ; H = 2,69; Aq = 45. Le sel d'argent de l'acide méthylcarbopyridique demande C = 34,4; H = 2,4 ; Az = 5,7; Ag = 44,2. Le carbone, l'hydrogène et l'argent ont donc été trouvés un peu forts parce qu'il y a réduction légère du sel argentique, peut-être aussi parce qu'il contient un peu de carbopyridate $C^5H^4Az\text{-}C^2OAg$. Dans tous les cas, la persistance d'un groupe méthyle non attaqué (on a dit que les composés hydropyridiques sont très difficiles à oxyder à froid) et d'un carboxyle en connexion directe avec la chaîne pyridique, comme le démontrent les précipités argentiques et cupriques (ceux-ci surtout à chaud), indique que notre dihydropyridine contient deux chaînes latérales et répond à la constitution probable $C^5H^3(H)(CH^3)^2AzH$.

Action physiologique. — La dihydrolutidine est assez vénéneuse. A forte dose (0gr,070 par kilogramme chez le cobaye), elle produit chez les animaux un tremblement qui se généralise, avec périodes d'excitation énorme suivies de profonde dépression, d'immobilité, de paralysie partielle des muscles surtout des muscles postérieurs. L'animal meurt généralement dans le collapsus asphyxique. A dose plus faible, elle produit une notable diminution de la sensibilité, de la trémulation et des grimacements de la face, des regurgitations. L'intelligence paraît conservée.

Aselline $C^{25}H^{32}Az^4$. — On a dit plus haut qu'après avoir séparé soit à la pression ordinaire, soit dans le vide, les bases distillables au-dessous de 205-210°, il restait dans le ballon une masse brune contenant les bases fixes. En la reprenant par de l'éther, puis évaporant ce dissolvant, on obtient un résidu d'où l'on extrait ces bases par de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique; il reste une très minime proportion d'une matière brune insoluble. La solution chlorhydrique peu colorée, presque neutre, précipite, par le chlorure de platine, le chloroplatinate très peu soluble d'une base nouvelle que nous nommerons l'*aselline* (de *asellus major*, synonyme du nom donné à la grande morue). Elle s'obtient en décomposant son chloroplatinate à 100° par l'hydrogène sulfuré, filtrant, concentrant un peu dans le vide et précipitant enfin la base de son chlorhydrate par un petit excès de potasse. Il se forme ainsi des flocons blancs, d'une base amorphe, qu'on laisse déposer au fond d'un vase étroit et à l'abri de la lumière qui la jaunit légèrement. On siphone la liqueur alcaline surnageante, on la lave rapidement sur le filtre à l'eau glacée, car elle est un peu soluble, et on l'essore dans le vide sur le biscuit de porcelaine.

Elle se présente à l'état libre sous la forme d'une masse grisâtre, amorphe, non hygrométrique, d'une densité de 1,05 environ. Elle jaunit à l'air et à la lumière. Son odeur est insensible à froid. Elle fond, lorsqu'on la chauffe, en un liquide brun, épais, d'une odeur aromatique douce rappellant un peu celle de certaines ptomaïnes. Elle est presque insoluble dans l'eau, à laquelle elle communique toutefois une légère saveur amère et une faible alcalinité. La potasse en petit excès la précipite de sa solution aqueuse. Elle est soluble dans l'éther, mais surtout dans l'alcool.

L'aselline forme avec les acides de sels cristallisables, que l'eau dissocie toutefois partiellement en en précipitant la base.

L'acide sulfurique concentré la colore faiblement en rouge puis la brunit.

Le *chlorhydrate d'aselline* cristallise en petits cristaux croisés ou enchevêtrés généralement en X, assez amers. L'eau le dissocie partiellement.

Le *chloraurate*, couleur acajou, peu soluble, se dissout très difficilement à chaud en déposant de l'or métallique.

Le *chloromercurate* forme un précipité blanc, assez soluble, qui par refroidissement de la liqueur se réunit en masses cristallines confuses.

Le *chloroplatinate* est jaune, légèrement orangé; il se dissout à chaud en s'altérant rapidement.

Il a donné à l'analyse les nombres suivants, d'où l'on déduit la composition de cette base et son poids moléculaire (1).

	I.	II.	III.	Théorie pour $(C^{25}H^{32}Az^{4})^{2}2HCl.PtCl^{4}$.
Carbone.........	37.40	»	»	37.50
Hydrogène.......	4.28	»	»	4.15
Azote............	»	7.60	»	7.00
Platine..........	»	»	33.94	24.62
Chlore...........	»	»	25.88	26.63

La faible quantité que nous possédions de cet intéressant alcaloïde, qui forme à peine la 15e partie des bases de l'huile de foie de morue, ne nous a pas permis d'étudier sa constitution.

Nous avons dû nous borner à essayer de le caractériser qualitativement. Lorsque l'aselline est restée quelque temps sous l'eau, conservée à la lumière diffuse, elle jaunit et verdit légèrement; si on la redissout alors dans l'éther, on obtient une solution peu

(1) *Expérience I :* Matière, 0gr,5962; CO^{2} = 0gr,8141; $H^{2}O$ = 0gr,2302. — *Expérience II :* Matière, 0gr,3299; poids de l'azote, 0gr,0233. — *Expérience III :* Matière, 0gr,1086; Pt = 0gr,0260.

colorée qui, par évaporation rapide du dissolvant, laisse un résidu huileux vert foncé, qui redevient jaune lorsqu'on le dessèche complètement.

L'acide sulfurique concentré colore l'aselline en rose faible. L'acide nitrique l'oxyde et le résidu, traité par la potasse, se colore d'une façon intense en rouge acajou.

Propriétés physiologiques. — C'est une base faiblement active sur l'économie. A petite dose elle produit des troubles respiratoires, de l'anhelation, de la stupeur; à plus forte dose des troubles convulsifs et la mort.

Morrhuine $C^{19}H^{27}Az^{3}$. — Les eaux-mères du chloroplatinate de la base précédente ne déposent plus par évaporation qu'une faible proportion de chloroplatinate d'aselline resté en dissolution. On le sépare et on continue la concentration des eaux-mères dans le vide. On recueille bientôt des cristaux d'un chloroplatinate nouveau, beaucoup plus soluble et assez abondant. Il reste seul en dissolution; chacune des fractions successivement déposée fut, en effet, mise à part et analysée. Elles gardèrent jusqu'à la fin la même composition.

Après avoir fait cristalliser ce nouveau chloroplatinate dans l'eau bouillante, il fut décomposé à chaud par l'hydrogène sulfuré. La liqueur concentrée, additionnée de potasse et agitée avec de l'éther, fournit, par évaporation de ce dissolvant, la base libre sous forme d'un liquide huileux très épais, presque incolore.

Son origine, son abondance (elle forme en poids plus du tiers de la totalité des bases de l'huile de foie de morue), ses propriétés physiologiques remarquables, dont on parlera plus loin et qui nous paraissent expliquer l'une des principales propriétés curatives de cette huile, nous ont fait donner à cette base le nom de *morrhuine* (du nom de la grande morue : *Gadus morrhua.*

Pour établir sa composition, voici les analyses de son chloroplatinate. Les échantillons des analyses I, II et III ont été successsivement recueillis au fur et à mesure qu'ils cristallisaient, puis recristallisés et analysés séparément pour nous assurer de leur identité (1).

	I.	II.	III.	IV.	V.	Calculé pour $(C^{19}H^{27}Az^{3})2HCl.PtCl^{4}$.
Carbone ...	31.83	31.80	32.00	»	»	32.15
Hydrogène.	4.01	3.93	4.19	»	»	4.09
Azote......	»	»	»	6.48	»	5.92
Platine....	»	»	»	»	28.13	27.78
Chlore.....	»	»	»	»	30.41	30.08

(1) *Expérience I :* Matière, 0gr,4049 ; CO^{2} = 0gr,4727; $H^{2}O$ = 0gr,1465. — *Expé-*

Cette base répond donc à la composition $C^{19}H^{27}Az^3$ et son poids moléculaire 297 est apte à saturer 2HCl ou 72,9 de cet acide pour faire un sel neutre.

C'est une huile épaisse, un peu jaunâtre, d'une odeur douce rappelant un peu la fleur de seringa. Elle surnage l'eau, dans laquelle elle se dissout très légèrement. Elle est fort soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle est très alcaline et cautérise fortement la langue. Elle attire un peu l'acide carbonique de l'air.

La morrhuine précipite l'oxyde de cuivre de ses sels, mais sans le redissoudre et donner du bleu céleste.

Le *chlorhydrate* cristallise en groupes d'étoiles formées d'aiguilles incolores, terminées par des pointements aigus. Quelques cristaux présentent des faces courbes, comme celles de pierres à aiguiser. Ce sel est très déliquescent.

Le *chloraurate* forme un précipité jaune peu soluble, qui se réduit rapidement à chaud.

Le *chloromercurate* est soluble.

Le *chloroplatinate*, assez soluble dans l'eau, s'altère rapidement à chaud. Il cristallise en aiguilles microscopiques barbelées et en masses arrondies de cristaux juxtaposés.

L'iodure double de mercure et de potassium précipite en blanc le chlorhydrate de morrhuine.

L'étude de cette base riche en azote, dénuée d'oxygène, peu ou pas volatile, n'a pu être menée plus loin, désireux que nous étions d'en réserver une partie pour étudier ses effets physiologiques (1).

Action physiologique. — La morrhuine, avons-nous dit, forme un peu plus du tiers de la totalité des bases de l'huile de foie de morue. Une cuillerée à bouche en contient environ 2,2 milligrammes qui correspondraient à 3 milligrammes de son chlorhydrate. Ces quantités ne sont pas négligeables étant donné l'activité remarquable de cette base. Elle n'est pas ou fort peu toxique, mais elle possède des propriétés diurétiques et diaphorétiques très marquées. — C'est un puissant stimulant de la désassimilation, dont les effets se traduisent par une urination très abondante, et une augmentation remarquable de l'appétit. Un cobaye du poids de

rience II : Matière, 0gr,3554 ; CO^2 = 0gr,4144 ; H^2O = 0gr,1262. — *Expérience III :* Matière, 0gr,2554 ; CO^2 = 0gr,2997 ; H^2O = 0gr,0963. — *Expérience IV :* Matière, 0gr,1256 ; poids de l'azote, 0gr,00814. — *Expérience V :* Matière, 0gr,1102 ; Pt = 0gr,0310.

(1) On peut remarquer en passant que la base $CH \begin{cases} C^6H^{10}Az \\ C^6H^8Az \\ C^6H^8Az \end{cases}$ (*didihydrotétrahydropicolineméthane*) aurait la formule de la morrhuine.

235 grammes qui avait reçu par injection intramusculaire 29 milligrammes de morrhuine à l'état de chlorhydrate, urina cinq fois en deux heures douze minutes. Il avait ainsi perdu $12^{gr},5$ de son poids. Un homme aurait proportionnellement perdu dans ce même temps 3,872 grammes d'urine. Or l'on sait qu'un adulte perd au plus 1,400 grammes d'urine par deux heures; le cobaye n'en donne pas davantage proportionnellement. Les mêmes phénomènes d'excitation de l'appétit et de désassimilation puissante se sont produits chez l'oiseau.

Les propriétés diurétiques, diaphorétiques et excitantes de l'appétit de l'huile de foie de morue ont été signalées depuis longtemps déjà. L'action physiologique de la morrhuine paraît donc expliquer en partie ces effets.

Lécithines de l'huile de foie de morue. — Une partie des bases qui viennent d'être décrites est combinée dans ces huiles à l'état de lécithines complexes. Les extraits alcooliques faits à froid se décomposent, en effet, dès qu'on les concentre en présence d'un acide minéral, même affaibli. Il se dépose dans ces conditions, ainsi qu'on l'a dit, un acide résineux peu soluble qui était uni à ces bases et qui ne se rédissout plus lorsque, par un acide minéral, on a dissocié la combinaison instable sous laquelle ces bases étaient unies à l'acide résineux en question. En même temps apparaît dans la liqueur de l'acide phosphoglycérique. Ces décompositions partielles et continues de substances primitivement enlevées aux huiles par les dissolvants acides minéraux très étendus, ont rendu au début notre travail pénible et incertain, mais elles nous ont mis sur la voie de la recherche des lécithines que l'apparition des bases libres, et de l'acide phosphoglycérique nous indiquaient.

Une ou plusieurs substances ayant la constitution complexe des lécithines existent, en effet, dans les huiles de foie de morue. En traitant celles-ci à froid par de l'alcool à 40° centésimaux acidulé de 1/2 0/0 d'acide oxalique on les extrait en grande partie. Après lavage méthodique suffisant, on sature exactement la liqueur par du carbonate de calcium précipité, et l'on distille à 35° dans le vide. Après réduction au vingtième, on continue la concentration dans le vide froid. Le résidu, repris par l'alcool à 95° centésimaux, est additionné à froid de chlorure de cadmium alcoolique. Il se fait un précipité de chlorocadmiates de lécithines qui peu à peu cristallise partiellement.

Après quelques jours, on le lave à l'alcool éthéré et on le redissout dans l'eau. Il se sépare généralement une petite proportion d'une matière brune, insoluble, qui n'est autre que *l'acide mor-*

rhuique dont on va parler. Cette observation est bien propre à montrer que cet acide entre dans la constitution de l'une au moins des lécithines complexes de l'huile de foie de morue. Elle explique aussi comment cet acide se sépare d'une façon continue à l'état visqueux des extraits acidulés de l'huile dont les lécithines se dédoublent incessamment, même à froid, sous l'influence des acides minéraux.

La partie du chlorocadmiate de lécithine soluble dans l'eau, décomposée par l'hydrogène sulfuré, filtrée et évaporée dans le vide, abandonne des cristaux cuboïdes hérissés d'aiguilles, très altérables aptes à donner un chloroplatinate jaune-serin peu soluble. Ces propriétés, la précipitation de cette substance par le chlorure cadmique en solution alcoolique, son altérabilité en présence des acides minéraux, en même temps qu'apparaissent l'acide phosphorique, phosphoglycérique et la glycérine que nous avons signalés plus haut, caractérisent les lécithines. Lorsqu'on reprend par l'alcool tiède le sulfure de cadmium dérivant de la décomposition par H^2S des chloro-cadmiates de lécithine, on obtient par évaporation du dissolvant une nouvelle et notable proportion d'acide morrhuique. Il s'est formé grâce à la décomposition de ces lécithines par l'acide chlorhydrique dû à la décomposition du chlorocadmiate. Le même acide reparaît, du reste dès que les extraits contenant ces lécithines sont acidulés d'un acide minéral quelconque.

Il nous suffisait de déterminer dans les huiles que nous étudions la présence de ces lécithines, expliquant l'origine de l'acide phosphorique et phosphoglycérique et le mode de combinaison de nos bases, sans chercher à séparer successivement ces combinaisons complexes et très instables. Il reste donc établi que ces lécithines sont dissoutes dans l'huile en petite quantité, et qu'une partie tout au moins de nos bases s'y trouve associée aux acides phosphoglycérique et morrhuique. Il n'est pas douteux que les huiles de foie de morue tirent de la présence de ces lécithines une part de leur activité et qu'elle présentent à l'économie en même temps que les alcaloïdes que nous étudions ici, et sous une forme essentiellement assimilable, une partie de ce phosphore indispensable à l'incessante réparation des tissus.

Les lécithines n'existent pas dans les huiles blanches ou ver dorées, pas plus que n'y existent les bases elles-mêmes, nouvelle démonstration que ces bases y sont en grande partie contenues sou forme de combinaion phosphoglycérique.

M. Jongh a donné les nombres suivants pour l'acide phosphorique

et le phosphore organique des huiles de foie de morue rapportées au kilogramme.

	Acide phosphorique préexistant enlevable par les alcalis.	Acide phosphorique dû à l'oxydation du phosphore combiné.
Huile brune...	0,789	1,047
Huile pâle............	0,913	1,397

Il suit déjà de ces nombres que l'acide phosphorique et le phosphore ne proviennent pas entièrement des lécithines, car les huiles qui en donnent le plus par simple saponification à la potasse sont celles-là mêmes qui ne contiennent pas ces lécithines phosphorées.

En outre, le phosphore existe dans ces huiles à l'état organique sous une autre forme, puisque cette portion du phosphore, que l'oxydation seule peut transformer en acide phosphorique, est la plus abondante dans les huiles pâles qui ne contiennent pas de lécithines. Par conséquent, le phosphore se trouve encore, dans ce précieux médicament, sous un autre mode de combinaison que celle des lécithines, mais, dans tous les cas, sous la forme d'une combinaison organique, saturé d'oxygène, et, par conséquent, essentiellement assimilable.

Acides qui accompagnent les bases de l'huile de foie de morue. — On a dit que l'alcool à 36° centésimaux, acidulé faiblement d'acide oxalique, enlevait aux huiles de foie de morue, outre les bases précédemment décrites, une petite proportion d'acides qui leur sont partiellement unis. Nous avons dit que ce sont les acides suivants :

1° Un acide d'aspect résineux lorsqu'il est sec, visqueux lorsqu'on le chauffe, très abondant, et qui se sépare, vu sa faible solubilité dans l'eau, dès qu'on acidule les solutions potassiques d'où l'on a extrait les bases ; c'est l'*acide morrhuique ;*

2° Des acides gras volatils : les *acides butyrique* et *formique ;*

3° De l'*acide phosphorique et phosphoglycérique* ; ce dernier, provenant des lécithines, se dédouble facilement à chaud, par l'eau acidulée, en acide phosphorique et glycérine ;

4° De l'*acide sulfurique* ou *sulfoglycérique.*

De ces divers acides, le seul qui présente un intérêt tout particulier et demande une description spéciale est l'acide morrhuique.

Acide morrhuique $C^9H^{13}AzO^3$. — Cet acide spécial à l'huile de foie de morue paraît, ainsi que nous l'avons dit plus haut, y être contenu sous la forme de lécithines, de protagon ou de combinaisons complexes analogues. Il se sépare, en effet, lentement et petit à petit, soit à froid, soit surtout à chaud, lorsqu'on évapore les

extraits alcooliques acidulés. Il accompagne toujours les alcaloïdes et apparaît aussi dès qu'on veut mettre ceux-ci en liberté par les alcalis.

Pour séparer directement de l'huile de foie de morue l'acide morrhuique qu'elle contient, il suffit de la traiter par de l'acide chlorhydrique étendu (4 vol. pour 100 vol. d'eau et 20 vol. d'alcool à 40°). On épuise méthodiquement les huiles par agitation avec ce liquide, l'on filtre, on sature par du carbonate de sodium et on concentre dans le vide à 45°. Le résidu, faiblement acidulé, précipite abondamment, surtout à chaud, une matière brune odorante qu'on enlève mécaniquement. La solution évaporée, épuisée à l'alcool, fournit une nouvelle proportion d'acide.

Généralement, nous l'avons extrait de la liqueur potassique d'où s'étaient séparées les bases. En saturant par l'acide sulfurique étendu, l'acide morrhuique vient surnager sous forme d'une huile épaisse se concrétant, à froid, en un corps résinoïde plus ou moins dur.

Pour le purifier, on le redissout dans de la potasse affaiblie, et on neutralise la liqueur par de l'acide nitrique, puis l'on ajoute alors de l'acétate de plomb avec précaution. On sépare ainsi d'abord un précipité floconneux brun; les précipités successifs deviennent de moins en moins colorés ; on filtre dès qu'ils sont blanc grisâtre, et l'on termine la précipitation par du nouvel acétate plombique. Le sel de plomb incolore ou faiblement coloré est séparé, lavé, décomposé par l'hydrogène sulfuré. On filtre bouillant, et l'on reprend même par l'alcool le sulfure de plomb qui retient une partie notable de l'acide, qui est peu soluble. On mélange les liquides, et l'on évapore le tout dans le vide. Il se sépare lentement à froid un corps jaune sale, qui cristallise en prismes ou en plaques carrées hérissées de pointements. Séché longuement dans le vide, ce corps devient cassant et pulvérisable. C'est dans cet état qu'on l'a soumis à l'analyse. Voici les nombres (1) :

	I.	II.	Calculé pour $C^9H^{13}AzO^3$.
Carbone	58.51	»	59.01
Hydrogène	7.11	»	7.10
Azote	»	7.82	7.66
Oxygène (par diff.)	»	26.96	26.23

Cette substance répond donc à la composition ($C^9H^{13}AzO^3$. On

(1) *Expérience I :* Matière, 0gr,3205; CO^2 = 0gr,6876; H^2O = 0gr,2056. — *Expérience II :* Matière, 0gr,1446; poids de l'azote, 0gr,0113.

voit que cette formule ne diffère de celle de la tyrosine que par 2 atomes d'hydrogène en plus.

L'acide morrhuique est assez abondant dans l'huile de foie de morue.

C'est un acide fixe, rougissant le tournesol, décomposant les carbonates, facilement soluble dans les alcalis, avec lesquels il forme des sels précipitables par les acétates de plomb et le nitrate d'argent, mais non par l'acétate de cuivre à froid, ni à chaud.

Il se dissout un peu dans l'eau chaude et s'en précipite en partie à froid sous forme d'émulsion. Ses solutions ont une odeur aromatique désagréable rappelant les varechs et le poisson. Elles laissent cristalliser, par évaporation lente, des prismes à base carrée, ou de larges lames en fer de lance ; mais une grande partie reste longtemps comme en suspension sous forme de gouttelettes oléagineuses. Ce corps, peu soluble dans l'eau, froide ou chaude, fort peu dans l'éther, se dissout bien dans l'alcool même étendu. Lorsqu'il vient d'être séparé de ses sels par un acide, il est visqueux, pâteux et colle aux parois de verre ; à l'état sec, il s'applique fortement au verre et à la porcelaine et s'écaille lorsqu'on veut l'en détacher.

L'acide morrhuique est remarquable par sa double fonction d'acide et de base. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique non trop étendu ; mais l'eau en excès le reprécipite partiellement sous forme d'émulsion. Son chlorhydrate est donc peu stable. Par évaporation rapide de la liqueur concentrée, il cristallise en feuilles de fougère. Si la solution est étendue, une partie de l'acide se sépare durant l'évaporation sous forme d'une huile épaisse.

Avec la solution du chlorhydrate, le chlorure de platine donne un *chloroplatinate* soluble, formé de très petits cristaux prismatiques souvent réunis en croix. Il est altérable à chaud. Le *chloraurate* se précipite à l'état amorphe ; il est fort peu soluble à froid et se redissout à chaud.

Nous avons essayé de déterminer le poids moléculaire de cet acide par l'analyse de son sel d'argent. On l'obtient en précipitant par le nitrate argentique le morrhuate potassique neutralisé ou à peine sensiblement acidulé par l'acide azotique. Mais ce sel s'altère avec une très grande rapidité ; il doit être, aussitôt que précipité, essoré à la trompe, lavé, étendu sur le biscuit de porcelaine et séché dans le vide à l'abri de la lumière. Encore n'empêche-t-on pas qu'une quantité sensible d'argent ne soit réduit. Aussi a-t-on trouvé à l'analyse 55,90 d'argent, au lieu de 54,4 que demanderait le composé diargentique $C^9H^{11}Ag^2AzO^3$.

Cet acide contient donc deux atomes d'hydrogène remplaçables par les métaux, et répond à la formule $C^9H^{13}AzO^3$.

Constitution de l'acide morrhuique. — Il est démontré, par les caractères ci-dessus, que l'acide morrhuique jouit à la fois de propriétés acides et faiblement alcalines, à la façon des acides carbopyridiques, par exemple. On a essayé de déterminer sa constitution de la façon suivante :

1° *Distillation avec les alcalis.* — On a mélangé cet acide avec un petit excès de chaux vive, et l'on a soumis ce mélange à la chaleur du bain d'huile, puis du bain de sable. Il passe bientôt une huile à odeur forte, très alcaline, insoluble dans l'eau. Son chlorhydrate est cristallisable. La base de ce sel, remise en liberté par la potasse, est extraite par l'éther. C'est une huile d'odeur désagréable qui, traitée par l'iodure méthylique, s'y unit à froid pour donner un iodométhylate cristallisé. Ce sel, traité par la potasse fondue, dégage une odeur nauséeuse caractéristique en formant un polymère qui, dissous dans l'eau alcoolisée, donne une coloration rouge vineuse. Ces divers caractères sont bien ceux des bases pyridiques.

Ils démontrent donc que l'acide morrhuique contient le noyau pyridique, sans même qu'il soit nécessaire d'analyser la base provenant de la décomposition de l'acide par la chaux, base que nous n'avons eue qu'en trop petite quantité, mais que nous pourrons étudier ultérieurement.

Ces essais démontrent aussi qu'il existe dans cet acide un groupe CO^2H d'où la distillation avec les alcalis détache CO^2, ainsi qu'on peut s'en assurer par la composition du résidu, qui s'est enrichi de carbonate de chaux. Mais il semble résulter des propriétés de l'acide morrhuique que, dans cet édifice, le carboxyle n'est pas en rapport direct avec le noyau pyridique. En effet, son sel de potassium neutre ne précipite ni à chaud ni à froid l'acétate de cuivre ; or, cette précipitation est propre à tous les acides carbopyridiques connus.

2° *Action du permanganate de potassium.* — L'on a essayé d'oxyder la chaîne ou les chaînes latérales contenant ce carboxyle, de façon à obtenir définitivement un acide carbopyridique et connaître la constitution des annexes du noyau.

Dans ce but, on dissout l'acide morrhuique dans l'eau bouillante, et on l'oxyde en ajoutant à cette solution du permanganate de potassium tant que ce sel se décolore. Le produit d'oxydation, filtré, précipite dès lors abondamment, même à froid, mais surtout à chaud, par l'acétate de cuivre. Le sel cuprique ainsi produit est

décomposé à chaud par H^2S. La solution filtrée bouillante laisse déposer par évaporation des cristaux acides, formés d'aiguilles en primes carrés réunis souvent en croix de Saint-André, ou des lamelles rhomboïdales légèrement jaunes. Ce corps possède bien tous les caractères des acides carbopyridiques. Il précipite à froid et surtout à chaud l'acétate de cuivre, il donne un chloroplatinate souble dans l'eau chaude, altérable, confusément cristallisé en aiguilles microscopiques trapues, de couleur jaune, légèrement solubles dans l'éther; le chlorure d'or ne précipite pas ce chlorhydrate, et il est réduit à chaud.

L'acide morrhuique, dont provient cet acide qui appartient évidemment à la série carbopyridique d'après tous ces caractères, contient donc lui-même le noyau pyridique. Il ne peut, d'autre part, ni avoir deux chaînes latérales carbonées, auquel cas nous aurions obtenu par son oxydation un acide dicarbopyridique et bibasique, ce qui n'est pas, ni avoir son unique carboxyle directement uni à la chaîne pyridique, puisqu'il ne précipite pas l'acétate de cuivre.

Sa formule de constitution :

```
        H
        C
  HC//   \COH
   |      ||
  HC\\   /C-(C³H⁶)CO²H
       AzH
```

explique toutes ces particularités. Elle indique à la fois la constitution pyridique et la monobasicité de cet acide; elle montre aussi (comme on l'a montré plus haut par l'analyse du sel d'argent) qu'on peut, au besoin, y remplacer un second atome H par un métal tel que le potassium ou l'argent, mais que le corps ainsi obtenu doit être extrêmement instable et réductible, ce qui est conforme à nos observations.

Elle explique aussi pourquoi, lorsqu'on chauffe quelque temps l'acide en solution dans l'eau, surtout en présence des alcalis, on obtient une certaine quantité d'acide acétique, le noyau $CH^2 \cdot CO^2H$ se détachant sans doute facilement du reste de la chaîne carboxylée; elle explique enfin que cet acide ne précipite pas directement les sels cupriques, et les précipite, au contraire, lorsque la chaîne carbonée a été remplacée par un unique carboxyle.

De Jongh, dans son beau mémoire sur l'huile de foie de morue, a décrit une substance qu'il nomma *gaduine* et qui, par toutes ses propriétés, paraît correspondre à l'acide morrhuique que nous venons de décrire. Mais cet auteur, qui ne paraît pas avoir recher-

ché l'azote dans sa *gaduine*, la considère comme une matière non azotée analogue aux produits de dédoublement des acides biliaires par les alcalis et les acides, tels que seraient l'acide cholalique $C^{24}H^{40}O^{5}$ et la dyslisine $C^{24}H^{36}O^{3}$. Il observa aussi que la *gaduine*, sous l'influence de la chaleur, se décompose partiellement en donnant de l'acide acétique.

Action physiologique. — Injecté aux animaux à l'état de sel neutre de sodium, l'acide morrhuique paraît inoffensif ; mais il est doué de propriétés diurétiques presque aussi énergiques que celles de la morrhuine. Contrairement à ce qui se passe chez le cobaye, qui rend à de longs intervalles des urines troubles et peu abondantes, sous son influence les urines se reproduisent à court intervalle, augmentent de quantité et deviennent limpides. En même temps, l'animal cherche avidement à manger. On ne saurait douter que cet acide ne soit un puissant adjuvant de l'appétit et de la désassimilation nutritive.

L'acide morrhuique existe en proportion très notable dans les huiles de foie de morue et doit donc être un des éléments les plus importants de leur activité.

Conclusions. — Les huiles de foie de morue empruntent aux cellules hépatiques, quelques jours après la mort de l'animal et avant *toute fermentation bactérienne*, un certain nombre de substances alcaloïdiques très actives, qui contribuent à leurs remarquables effets.

Les alcaloïdes que nous en avons extraits sont les suivants :

Une butylamine....	$C^{4}H^{11}Az$
Une amylamine...................... ..	$C^{5}H^{13}Az$
Une hexylamine	$C^{6}H^{15}Az$
Une dihydrolutidine................. .	$C^{7}H^{11}Az$
L'aselline	$C^{25}H^{32}Az^{4}$
La morrhuine	$C^{19}H^{27}Az^{3}$
L'acide morrhuique	$C^{9}H^{13}AzO^{3}$

Les alcalis ci-dessus existent dans les huiles colorées pour un demi-millième environ de leur poids ; ils ne se rencontrent pas dans les huiles pâles.

La quantité d'acide morrhuique est cinq ou six fois aussi grande que celle de la totalité des autres alcalis.

La plupart de ces substances sont douées d'une grande activité. Plusieurs même, en particulier l'amylamine, sont vénéneuses à faibles doses ; mais toutes, ou presque toutes, agissent comme des excitants des centres nerveux qui président à la nutrition et sont de puissants diurétiques.

A côté des substances précédentes existent dans les mêmes huiles une petite quantité de lécithines complexes, qui fournissent aussi du phosphore sous une forme essentiellement assimilable.

Ces huiles contiennent, en outre, des acides sulfurique, phosphorique et phosphoglycérique (environ $0^{gr},9$ à 1^{gr} d'acide phosphorique par kil.) qui contribuent aussi à leurs effets. Enfin, l'on savait avant nous qu'il y existe du phosphore, du brome et de l'iode combinés à l'état organique, qui n'apparaissent pas par simple saponification, et qu'on ne peut retrouver et doser qu'en détruisant complètement les huiles par des oxydants énergiques.

Les matières colorantes qu'elles dissolvent un peu après la mort de l'animal, aussi bien que la coloration violette qu'elles prennent sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, et la présence elle-même de nos alcaloïdes, sont les témoins de la lente dissolution qui se fait après la mort par la matière grasse huileuse des produits biliaires contenus dans les cellules hépatiques. C'est à ce mélange que ces huiles doivent de subir un commencement de saponification et d'acidification, qui rend extrêmement facile leur émulsionnement sous l'action des moindres proportions d'alcalis et assure leur absorption intestinale.

La dihydrolutidine extraite de ces huiles est la première des hydrolutidines connues. Nous avons démontré qu'elle avait la constitution d'une diméthyldihydropirydine.

Quant à l'acide morrhuique $C^9H^{13}AzO^3$, il contient aussi un noyau pyridique; mais il n'appartient pas, à proprement parler, à la classe des acides carbopyridiques. Son carboxyle n'est point uni directement à la chaîne pyridique. Il représente donc une constitution nouvelle analogue à celles de l'acide cinnamique ou de l'acide phényllactique $C^6H^5\text{-}CH(OH).CH^2\text{-}CO^2H$ dans les combinaisons benzéniques.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la détermination de la densité de vapeur de quelques substances à la température du rouge blanc; H. BILTZ et V. MEYER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 725). — M. Nilson ayant trouvé le moyen d'obtenir avec un bon four

Perrot des températures de 1650-1700°, les auteurs ont pris à ces températures les densités de vapeur d'un certain nombre de substances ; MM. V. Meyer et J. Mensching n'avaient pu dépasser 1400° environ. Les températures étaient mesurées au thermomètre à air ; l'appareil à densité, en porcelaine vernissée, était rempli d'azote.

Bismuth. — N'est pas sensiblement volatil vers 1450° ; mais, à 1600-1700°, fournit une densité de vapeur 11,983-10,125 (calculé 14,4 pour Bi^2 ; 7,2 pour Bi).

Phosphore. — 3,632 à 1484° ; 3,226 à 1677° ; 3,147 à 1708° ; ces nombres sont compris entre P^4 et P^2.

Antimoine. — 10,743 à 1572° ; 9,781 à 1640° (calculé 8,25 pour Sb^2) ; donc même remarque que pour le phosphore.

Arsenic. — 5,45 à 1714° et 5,731 à 1736° (calculé 5,2 pour As^2). La dissociation est donc plus complète que pour le phosphore ou l'antimoine ; au blanc, la molécule est sensiblement As^2.

Thallium. — 16,115 à 1638° ; 14,248 à 1728° (calculé 14,167 pour Tl^2).

Chlorure cuivreux. — Trouvé 6,6035 à 1691° (calculé 6,825 pour Cu^2Cl^2). Il y a donc à ces hautes températures, un commencement de dissociation en CuCl.

Chlorure d'argent. — Trouvé 5,698 à 1735° (calculé 4,965 pour AgCl). Mélange de AgCl prédominant avec un peu de Ag^2Cl^2.

Soufre, iode, mercure. — Trouvé au rouge blanc des densités correspondant à S^2, I et Hg.

L. B.

Sur les bains d'air; L. MEYER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 879). — L'auteur décrit quelques perfectionnements apportés à la construction des bains d'air qu'il a décrits précédemment (*Ibid.*, t. **16**, p. 1087 ; *Bull.*, t. **40**, p. 282). L'enveloppe de ces appareils est maintenant faite non plus en métal, mais en terre. Le tirage doit être bien proportionné à la flamme de la rampe circulaire qui chauffe l'appareil. Voir les figures dans le mémoire original.

L. B.

Sur le chauffage au gaz; L. MEYER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 883). — On peut construire un poêle à gaz sur le modèle des bains d'air dont on a parlé dans la note précédente : une rampe à gaz annulaire brûle sous un cylindre en terre, les gaz chauds montent le long de la paroi, puis, arrivés au haut de celle-ci, sont forcés de redescendre dans un espace annulaire intérieur et concentrique à leur premier chemin, ils remontent ensuite par le centre du poêle et de là se rendent au tuyau de dégagement. On arrive

ainsi à utiliser si bien la chaleur du gaz que l'eau de combustion se condense entièrement dans le tuyau (ne pas le faire en tôle de fer pour éviter la rouille. Malgré cela, à chaleur égale, le poêle à gaz reste encore plus dispendieux que les autres modes de chauffage.

A ce propos, l'auteur calcule, comme il suit, la chaleur de combustion du gaz d'éclairage, connaissant sa composition en volume et la chaleur de combustion moléculaire de ses éléments. Si chaque élément combustible, ayant pour chaleur de combustion moléculaire c, constitue en volume une fraction n du mélange total, la chaleur de combustion de 1 litre de mélange, mesuré à 0° et 760 millimètres est

$$\frac{\Sigma nc}{22,312}.$$

Car 22^{lit},312 est le volume d'une molécule-gramme de tout gaz. L. B.

Remarques finales au sujet de la cristallisation et de la « combinaison physique »; G. BRÜGELMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1052). — L'auteur complète par quelques considérations ses mémoires précédents (*Ibid*, t. **15**. p. 1833, et t. **17**, p. 2359; *Chem. Centralb.*, 1883, p. 471, 493 et 507). Voir la note originale. L. B.

Sur l'unité des poids atomiques; L. MEYER et **K. SEUBERT.** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 872). — Réponse à une note récente de M. B. Brauner portant le même titre (*Chem. N.*, t. **58**. p. 307), dans laquelle celui-ci proposait de poser $O = 16$ et de rapporter à ce nombre les poids atomiques de tous les autres éléments y compris l'hydrogène. Les auteurs réfutent point pour point les arguments de M. Brauner; nous nous bornerons ici à renvoyer au mémoire original et à citer les conclusions :

1° La valeur $O = 15,96$ est aujourd'hui la plus authentique et doit être préférée à toutes celles qui ont été proposées;

2° Le projet de poser $O = 16$ et d'y rapporter tous les autres poids atomiques n'offre nullement les avantages qui pourraient le justifier, notamment celui de procéder du choix tout naturel du plus petit poids atomique comme unité. Il y a lieu de conserver $H = 1$. L. B.

Sur la détermination du poids atomique du cobalt et du nickel; Ch. WINKLER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 890). — A propos du récent mémoire de MM. G. Krüss et F.W. Schmidt

sur ce sujet (*Ibid.*, t. **22**, p. 11; *Bull.* (3), t. **1**, p. 359), l'auteur rend compte de quelques points de ses propres recherches commencées en 1867.

I. *Préparation des solutions d'or parfaitement neutres.* — Lorsqu'on prépare le chlorure aurique en chauffant vers 140° de l'or en excès dans un courant de chlore, puis après avoir chassé l'excès de celui-ci, qu'on reprend par l'eau, on obtient des solutions brunes constituées par du chlorure aurique neutre mélangé d'un peu de chlorure aureux. En effet, l'analyse a conduit à la formule $Au^{12}Cl^{35}$; d'autre part, lorsqu'on ajoute à la solution étendue un peu d'acide sulfureux, on voit celle-ci se colorer en rouge-cerise sans qu'il y ait précipitation d'or métallique. Il s'est fait du sulfite aureux. Ces liqueurs rouges ne sont pas stables et offrent quelques-uns des phénomènes caractéristiques des substances colloïdales. L'addition d'une trace d'un acide minéral ou d'un sel alcali les décolore avec précipitation, surtout à chaud.

L'auteur a expérimenté également sur des solutions de chlorure d'or préparé en faisant passer un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension de l'or en excès, filtrant, évaporant à sec au bain-marie et reprenant par l'eau. Ces solutions sont jaune-d'or, ne renferment pas trace de chlorure aureux, mais, au contraire, un peu de chlore en sus de $AuCl^3$, soit Au^3Cl^{10}.

Quant aux solutions de chloraurate de sodium recristallisé plusieurs fois, elles ne renferment pas de chlorure aureux, et cependant, à l'analyse, si l'on défalque le chlorure de sodium, elles offrent un très léger excès d'or.

II. *Action du cobalt et du nickel sur les solutions neutres de chlorures aureux.* — Le nickel et le cobalt retiennent avec une opiniâtreté extraordinaire des traces d'une substance non encore déterminée, à réaction alcaline; il en résulte alors que l'or précipité par le métal entraine des traces de nickel ou de cobalt, ainsi que l'ont fait remarquer MM. Krüss et Schmidt. On évite ces phénomènes en opérant sur du métal obtenu en réduisant au rouge le chlorure par l'hydrogène. Quant aux solutions verdâtres, qui, pour MM. Krüss et Schmidt, semblent indiquer un nouvel élément, l'auteur n'en a jamais observé la moindre trace. L. B.

Sur les conditions de formation des acides bromhydrique et iodhydrique; V. MERZ et E. HOLZMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 867). — *Acide bromhydrique.* — MM. V. Merz et W. Weith ont montré (*Ibid.*, t. **6**, p. 1519) que lorsqu'on

fait brûler à l'air de l'hydrogène chargé de vapeurs de brome, il se fait de notables proportions d'acide bromhydrique. On peut opérer aisément la synthèse de cet acide en partant de ces éléments, même en l'absence d'oxygène, en faisant bouillir du brome dans un ballon traversé par un courant d'hydrogène sec. Si l'on fait passer ensuite le courant à travers un tube de verre dont on chauffe au rouge une longueur de quelques centimètres, on voit les deux corps se combiner en ce point avec une belle flamme jaunâtre qui s'étend sur plusieurs centimètres. Si l'on cesse de chauffer, la flamme continue à se produire, à moins d'irrégularités dans la vitesse du courant, auquel cas elle s'éteint facilement. Dans cette expérience, le courant d'hydrogène sortant de l'appareil fume fortement à l'air, parce qu'il est chargé d'acide bromhydrique.

On peut faire la même expérience sous une autre forme ; un jet de gaz hydrogène étant enflammé à l'air, on plonge ce jet dans une atmosphère de vapeur de brome. Si le courant est bien régulier, on voit la combustion se poursuivre au sein de la vapeur de brome avec une flamme jaunâtre.

Il est facile d'appliquer ces phénomènes à la préparation de l'acide bromhydrique, comme l'avait déjà fait M. A. Harding (*Bull.*, t. **37**, p. 397) ; l'appareil peut être très simplifié. Un courant rapide d'hydrogène, chargé de vapeurs de brome, traverse un tube à combustion chauffé sur une grille, puis se rend dans un flacon de Woulf et reçoit alors un second courant d'hydrogène. Les gaz se rendent ensuite dans un second tube à combustion très court et enfin dans de l'eau froide. L'emploi du flacon de Woulf et du second tube chauffé a pour but la condensation ou l'hydrogénation du brome ayant échappé à la réaction dans le premier tube. Il est avantageux de mettre des matières poreuses (coke ou pierre-ponce) dans les tubes à combustion. Si l'on veut détruire toute trace de brome libre, on peut faire traverser aux gaz un tube rempli d'antimoine concassé. Par ce procédé, on prépare aisément des solutions fumantes, bien incolores, d'acide bromhydrique.

Acide iodhydrique. — Divers bons traités de chimie, tout à fait récents, disent que l'iode et l'hydrogène ne réagissent à chaud qu'en présence de la mousse de platine. Cependant M. K. Heumann montre que la formation d'acide iodhydrique a lieu d'elle-même au rouge sombre (*Anleit. z. Experimentiren bei Vorlesungen über unorg. Ch.*, 1876), et Courtois lui-même, en 1813, avait reconnu très nettement le même fait (*Ann. chim.*, t. **88**, p. 305). Les auteurs, avant de connaître les travaux de Courtois et de

M. Heumann, avaient fait un certain nombre d'expériences conduisant aux mêmes conclusions.

Procédant comme pour le brome, ils ont obtenu aisément de l'acide iodhydrique en faisant passer à travers un tube chauffé plus ou moins fort un courant d'hydrogène chargé de vapeurs d'iode. Au sortir de l'appareil, les gaz étaient filtrés sur un tampon de coton pour retenir l'iode en excès. Il se forme beaucoup plus d'acide iodhydrique au rouge vif qu'au rouge sombre (1).

Action du brome ou de l'iode sur le sodium. — MM. V. Merz et W. Weith ont observé (*loc. cit.*) que le brome se combine au potassium, dès la température ordinaire, avec explosion, tandis que l'action est nulle avec le sodium, même à 200°. Les auteurs ont chauffé pendant 6 heures à 200, 250 ou 300° du sodium avec du brome ou un mélange de brome et d'iode, sans qu'il y ait eu autre chose qu'une attaque superficielle.

De même, l'iode n'a pas davantage attaqué le sodium vers 360°. Du sodium conservé pendant 15 ans dans le brome est resté inaltéré. L. B.

Changements du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique provoqués par des substances inactives; R. PIBRAM (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 6).—Étudiant l'influence de l'addition de différentes substances à des solutions alcooliques d'acide tartrique à 5 0/0 sur la rotation produite par ces solutions, l'auteur a trouvé, en dehors de faits particuliers qu'il serait trop long d'énumérer ici, les faits généraux suivants :

En présence de la benzine et de ses homologues, l'acide tartrique dévie le plan de la lumière polarisée à gauche, d'autant plus que le poids moléculaire du carbure est plus élevé. Les dérivés de substitution chlorés ou bromés agissent encore plus énergiquement que le carbure lui-même ; les dérivés nitrés diminuent, au contraire, l'action de l'hydrocarbure.

Avec l'urée, l'aniline, il y a une augmentation de la rotation à droite. Il en est de même avec la pyridine, qui agit dans ce sens jusqu'au moment où la solution en renferme 55 0/0, puis dont l'influence va en diminuant à mesure que sa proportion augmente ; on arrive ainsi à la dissolution d'acide tartrique dans la pyridine, qui ne présente plus que la rotation de l'acido tartrique.

En résumé, toutes les substances qui donnent des sels avec

(1) Les auteurs ne semblent pas avoir connaissance des travaux de MM. Hautefeuille et Lemoine. (*N. de la R.*)

l'acide tartrique en augmentent la rotation; les autres la diminuent, peuvent la faire tomber à zéro et même la faire passer à gauche.

A. FB.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur l'affinité des métaux lourds pour le soufre; E. SCHÜRMANN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **249**, p. 326 à 350). — Dans un mémoire publié en 1837, Anthon montre que les sulfures insolubles peuvent réagir sur les solutions salines de certains métaux; ainsi le sulfure de cuivre décompose l'azotate d'argent en séparant du sulfure d'argent. Dans la série établie par Anthon : Ag, Cu, Pb, Cd, Fe, Ni, Co, Mn, le sel de chaque métal est décomposé par le sulfure des métaux suivants. L'auteur a repris l'étude de la question. Il a opéré sur des solutions normales au 1/10 des sulfates pour le cuivre, le cadmium, le zinc, le nickel, le fer et le manganèse; des nitrates pour le plomb, le cobalt, le bismuth, l'argent et le thallium; des chlorures pour l'étain, le palladium et le mercure; enfin d'émétique et d'acide arsénieux. Les expériences ont été faites de telle sorte que le sel, en présence du sulfure, appartient au même degré de combinaison (ainsi on n'a pas employé les sels ferriques, mais les sels ferreux), et qu'il ne peut pas se faire de composé insoluble autre que le sulfure; ainsi, pour les expériences avec le sulfure de plomb on n'a pas pris les sulfates, etc. Le sulfure à faire réagir était préparé avec 100 centimètres cubes de chaque liqueur normale; après expulsion de l'excès de H^2S ou du sulfure ammoniaque (incolore), on ajoutait 50 centimètres cubes de la solution normale d'un autre métal (il y avait ainsi deux fois plus de sulfure qu'il n'en fallait pour la décomposition intégrale). Voici les principaux résultats de ces expériences :

Le sulfure de palladium ne décompose aucune des solutions métalliques employées, mais le chlorure de palladium est transformé en sulfure par tous les autres sulfures. Le sulfure de manganèse, au contraire, décompose toutes les solutions métalliques, et tous les autres sulfures sont sans action sur le sulfure manganeux. Le sulfure de palladium est donc le plus stable des sulfures examinés; le sulfure de manganèse l'est le moins. Les autres sulfures se placent entre ces termes extrêmes dans l'ordre suivant: Pd, Hg, Ag, Cu, Bi, Cd, Sb, Sn, Pb, Zn, Ni, Co, Fe, As, Tl, Mn. Pour les

métaux de la série magnésienne, l'ordre est le même que celui qu'on observe dans l'action des hydrates sur les sulfates.

La décomposition entre les sulfures et les sels d'un autre métal est généralement d'autant plus complète que les métaux sont plus distants dans la série. Si l'on envisage les métaux d'une même série naturelle, on voit que c'est celui dont le poids atomique est le plus élevé qui manifeste le plus d'affinité pour le soufre. C'est ce que montre le tableau suivant, dans lequel on ne remarque qu'une exception, ayant trait à l'étain et au plomb. Dans ce tableau, les signes $<$ et $>$ indiquent entre deux métaux la plus petite ou la plus grande affinité pour le soufre :

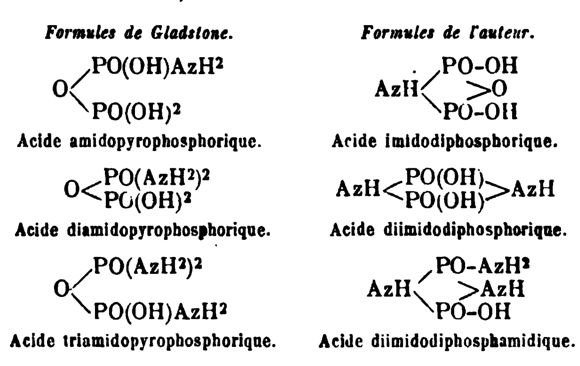
VII.	VIII.			I.	II.	III.	IV.	V.
Mn <	Fe <	Co <	Ni <	Cu >	Zn >	—	—	As
			∧	∧	∧			∧
			Pd	Ag	Cd	—	Sn <	Sb
					∧		∨	∧
					Hg >	Tl <	Pb <	Bi

ED. W.

Sur quelques amides du phosphore et du soufre ; Ad. MENTE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **248**, p. 232 à 269). — La préparation de ces amides par l'action du gaz ammoniac sur les anhydrides ou les chlorures d'acides présente certains inconvénients résultant en général de leur sensibilité à l'égard de l'humidité, qu'il est difficile d'éliminer complètement, ainsi que de leur instabilité sous l'influence de la chaleur dégagée dans la réaction. C'est pourquoi l'auteur remplace le gaz ammoniac par le carbamate d'ammonium $CO{<}\begin{smallmatrix}AzH^2\\ OAzH^4\end{smallmatrix}$. On introduit celui-ci, très divisé, et par petites portions, dans le chlorure d'acide, à l'aide d'une disposition qui le mette à l'abri de l'air humide. Pour obtenir le carbamate d'ammonium dans un état de division suffisant, on fait agir les gaz carbonique et ammoniac, parfaitement desséchés, dans de l'alcool absolu; plus le courant gazeux est rapide, plus le produit est divisé. On le lave à l'alcool absolu et à l'éther absolu, puis on le sèche dans un courant d'air sec.

OXYCHLORURE DE PHOSPHORE ET CARBAMATE D'AMMONIUM. — D'après M. Schiff, l'action du gaz ammoniac sur l'oxychlorure de phosphore fournit la *triamide* insoluble $PO(AzH^2)^3$, dont la formation a été niée par M. Gladstone qui, suivant les conditions de température, a obtenu diverses amides pyrophosphoriques. L'auteur a ajouté peu à peu 16 grammes de carbamate d'ammonium sur 10 grammes de $POCl^3$ refroidi à 0°; après l'addition de la première moitié du car-

bamate, il faut briser avec une baguette le gâteau solide qui s'est formé, puis ajouter le reste et laisser la réaction s'effectuer à la température ordinaire. Après expulsion du carbamate en excès, en chauffant à 80°, il reste une poudre blanche *entièrement soluble dans l'eau*. Le résultat fut le même, quel que soit le degré de température (—10 à 100°) et l'excès de carbamate; l'opération a aussi été faite en dissolvant l'oxychlorure dans 10 fois son poids de benzine. Des 8 amides pyrophosphoriques et tétraphosphoriques décrites par M. Gladstone, il en est 5 dont la formule qu'il leur a assignée n'est pas suffisamment justifiée. Pour les 3 autres, l'auteur les envisage, non comme des amides, comme l'a fait Gladstone, mais comme des imides, ce sont :



Formules de Gladstone.	*Formules de l'auteur.*
$O<\begin{matrix}PO(OH)AzH^2\\PO(OH)^2\end{matrix}$	$AzH<\begin{matrix}PO\text{-}OH\\PO\text{-}OH\end{matrix}>O$
Acide amidopyrophosphorique.	Acide imidodiphosphorique.
$O<\begin{matrix}PO(AzH^2)^2\\PO(OH)^2\end{matrix}$	$AzH<\begin{matrix}PO(OH)\\PO(OH)\end{matrix}>AzH$
Acide diamidopyrophosphorique.	Acide diimidodiphosphorique.
$O<\begin{matrix}PO(AzH^2)^2\\PO(OH)AzH^2\end{matrix}$	$AzH<\begin{matrix}PO\text{-}AzH^2\\PO\text{-}OH\end{matrix}>AzH$
Acide triamidopyrophosphorique.	Acide diimidodiphosphamidique.

C'est le second de ces acides, ou plutôt son chlorure, qui est le produit direct obtenu par l'auteur, et qu'on obtient particulièrement pur en dissolvant l'oxychlorure dans la benzine :

$$2POCl^3 + 3CO<\begin{matrix}AzH^2\\OAzH^4\end{matrix} = AzH<\begin{matrix}POCl\\POCl\end{matrix}>AzH + 4AzH^4Cl + 3CO^2.$$

L'acide résulte ensuite de la décomposition de ce chlorure par l'eau. Il sert à préparer les autres.

Acide imidodiphosphorique. — Son sel ferrique, insoluble dans les solutions acides et permettant d'obtenir les autres sels, se produit lorsqu'on fait bouillir l'acide diamidé avec du chlorure ferrique acide. Il se forme aussi par l'action, à la température ordinaire, de 3 molécules de carbamate sur 3 de $3POCl^3$, puis reprenant par l'eau. Le *sel de baryum* $AzHP^2O^5Ba + H^2O$ ou $AzHP^2O^4Ba(OH)^2$ se précipite en solution acide. En précipitant le sel d'ammonium par le chlorure de baryum ammoniacal, on obtient le sel basique $BaP^2O^5.Az\text{-}Ba\text{-}AzP^2O^5Ba + 2H^2O$.

Acide diimidodiphosphorique. — Neutralisée par l'ammoniaque, sa solution encore légèrement acide donne, avec le chlorure de

baryum, un précipité du sel $(AzH)^2P^2O^4Ba$ qui se forme aussi lorsqu'on fait bouillir l'acide diimidophosphamidique avec de la baryte en excès. Si l'on remplace dans ce cas la baryte par la soude, on obtient le sel basique $AzNa(AzH)P^2O^4Na^2$ et le tiers de l'azote se dégage à l'état d'ammoniaque.

Acide diimidodiphosphamidique. — M. Gladstone l'a obtenu par l'action à 100° de AzH^3 sur $POCl^3$. C'est une poudre amorphe blanche, qui n'a pas été obtenue par l'action du carbamate d'ammonium. On a vu plus haut quelle est l'action de la soude bouillante; cette action, dans laquelle le tiers de l'azote est éliminé, ne s'explique pas avec la formule de Gladstone. L'auteur pense que ce composé est identique avec la triamide phosphorique de H. Schiff.

Acide nitrilotrimétaphosphorique $Az\begin{cases} PO{-}OH \\ \quad >O \\ PO \\ \quad >O \\ PO{-}OH \end{cases}$. — Si l'on chauffe le chlorure imidodiphosphorique à 290-300°, la masse diminue de volume, perd de l'ammoniaque, et il reste une poudre légère à laquelle l'eau enlève du sel ammoniac pour laisser un produit chloré insoluble. Ce corps se dissout dans l'ammoniaque chaude, et si l'on neutralise cette solution par un acide, il se produit un faible précipité blanc, tandis qu'il reste un acide en dissolution, acide qui donne avec les sels métalliques (sauf $HgCl^2$ et les sels ferreux) des précipités généralement oléagineux. Cet acide est formé d'après les équations :

$$3AzH(POCl^2)^2 = 2Az(POCl^2)^3 + AzH^3$$

et $$Az(POCl^2)^3 + 4H^2O = Az.P^3O^5(OH)^2 + 6HCl.$$

Le *sel de baryum* $Az.P^3O^7Ba + H^2O$ est une poudre blanche insoluble dans les acides et dans l'ammoniaque, inattaquable par le carbonate de sodium. Le *sel de calcium* n'en diffère que par sa solubilité dans HCl concentré. Le *sel d'aluminium* est un précipité volumineux soluble dans la soude, d'où les acides le reprécipitent. Le *sel ferrique* $Az(P^3O^7)^3Fe^2$ est un précipité jaune clair, soluble sans modification dans l'ammoniaque, insoluble dans les acides. Traité par l'acide sulfurique étendu et le zinc, il se dissout à l'état de sel ferreux. Le *sel chromique* est un précipité oléagineux qui se prend en une masse vitreuse par la dessiccation. Le *sel de cobalt* $AzP^3O^7Co + H^2O$ est un liquide se desséchant en un verre rouge, soluble dans l'ammoniaque. Le *sel de nickel* $AzP^3O^7Ni + H^2O$ est vert-pomme et insoluble dans l'ammoniaque. Le *sel de cuivre* est

une masse résineuse bleue ou, après dessiccation, une poudre d'un bleu grisâtre; il est soluble dans l'ammoniaque. Le *sel manganeux* $Az.P^3O^7Mn + H^2O$ est un précipité liquide qui se dessèche en un verre jaune-rouge très dur ; il est soluble dans l'ammoniaque. Le *sel de magnésium* $Az.P^3O^7Mg + H^2O$ est un précipité oléagineux se formant dans des solutions très acides. Le *sel mercureux* $Az.P^3O^7(Hg^2)$, obtenu avec l'acide séparé du sel ferrique par le sulfure ammonique, puis sursaturation par l'acide azotique, est une poudre blanche, brillante, noircissant à la lumière. Le *sel de plomb* est une poudre blanche soluble dans la soude; il est anhydre.

L'acide libre, ainsi que les sels alcalins, sont incristallisables et très solubles.

Carbamate d'ammonium et chloracides du soufre. — L'action du carbamate d'ammonium sur le *chlorure de thionyle* fournit les mêmes produits que celle de l'ammoniaque (Michaelis, *Bull.*, t. **15**, p. 37). Les chlorures de sulfuryle et de pyrosulfuryle et la chlorhydrine sulfurique conduisent tous au même point, l'*imidosulfonate d'ammonium* $AzH{<}^{SO^2OAzH^4}_{SO^2OAzH^4}$, composé que M. Berglund a déjà obtenu par l'action de AzH^3 sur la chlorhydrine sulfurique (*Bull.*, t. **25**, p. 452). Avec le chlorure de sulfuryle, il faut admettre qu'il se forme d'abord de l'*imidosulfamide* $AzH(SO^2AzH^2)^2$ que l'eau transforme ensuite en sel d'ammonium. L'auteur n'a obtenu que deux fois la *sulfamide* $SO^2(AzH^2)^2$ décrite par V. Regnault. Même interprétation pour le chlorure de pyrosulfuryle $O(SO^2Cl)^2$, interprétation justifiée ici par l'expérience. Le produit de l'action du carbamate d'ammonium (8 gr.) sur ce chlorure (10 gr.), dans un mélange réfrigérant est, après expulsion de l'excès de carbamate, un mélange d'imidosulfamide et de sel ammoniac. Ce mélange a été épuisé par l'alcool absolu saturé de gaz ammoniac qui dissout un peu le sel ammoniac, mais nullement l'imidosulfamide. Celle-ci, dissoute dans une petite quantité d'ammoniaque aqueuse à 0°, y cristallise en fines lamelles brillantes; mais si la température s'élève, ce sont des cristaux d'imidosulfonate d'ammonium qui apparaissent subitement, cristaux caractéristiques décrits récemment par M. Raschig (*Bull.*, t. **49**, p. 927), et dont l'auteur donne la description cristallographique. ED. W.

Sur le poids moléculaire de quelques métaphosphates; L. JAWEIN et A. THILLOT (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 654). — En chauffant au bain-marie des métaphosphates d'ar-

gent avec un excès d'iodure d'éthyle, extrayant par l'éther et évaporant celui-ci, les auteurs ont obtenu des liquides sirupeux, non congélables à — 30°, doués d'une odeur agréable, qui renferment sans doute des *métaphosphates d'éthyle* $(C^2H^5PO^3)^n$; mais on ne peut réussir à purifier ces substances par distillation, même dans le vide, car la chaleur les détruit.

Les auteurs ont alors essayé de déterminer le poids moléculaire de divers métaphosphates alcalins en appliquant la loi de Raoult. Ces sels sont malheureusement insolubles dans l'acide acétique cristallisable ; on s'est alors servi de l'eau comme liquide congélable, en admettant la constante 19. On a trouvé ainsi par la cryoscopie que les sels réputés dimétaphosphate de sodium, dimétaphosphate d'ammonium et trimétaphosphate de sodium ne seraient que des monométaphosphates MPO^3, tandis que le sel réputé hexamétaphosphate de sodium ne serait qu'un tétramétaphosphate $(NaPO^3)^4$. L. B.

Sur le sel de sodium que l'on obtient en saturant l'acide phosphoreux par un excès d'alcali; L. AMAT (*C. R.* 1889, t. **108**, p. 403). — Zimmermann avait annoncé (*D. ch. G.*, t. **7**, p. 289; *Bull. Soc. Chim.*, 1874, t. **22**, p. 157) qu'on pouvait obtenir le sel $Ph(ONa)^3$ contrairement à l'hypothèse de Würtz sur la constitution de l'acide phosphoreux $H\text{-}PhO(OH)^2$.

Il résulte du travail actuel que le sel le plus basique qui puisse donner l'acide phosphoreux est $PhHO(ONa)^2$ et que la formule proposée par Würtz est exacte. P. A.

Préparation des chlorure et bromure cuivreux; G. DENIGÈS (*C. R.* 1889, t. **109**, p. 567). — On chauffe 10 parties d'eau, 1 partie de sulfate de cuivre cristallisé, 1 partie de tournure de cuivre et 2 parties de chlorure de sodium ou 4 parties de bromure. Une fois l'ébullition obtenue, la réaction est rapide, et la décoloration est à peu près complète au bout de cinq minutes. On décante alors et on projette dans l'eau légèrement acidulée d'acide acétique. P. A.

Sur les propriétés fertilisantes des eaux du Nil; A. MÜNTZ (*C. R.*, 1889, t. **108**, p. 522). — On a déjà vu (p. 224) que la fertilité de la vallé du Nil ne pouvait être due à l'azote des eaux. C'est au limon qu'est due l'influence fertilisante du fleuve.

L'eau renferme par mètre cube, au moment de la crue :

	En dissolution.	En suspension.
	gr	gr
Azote	1,07	3,00
Acide phosphorique	0,40	4,10
Potasse	3,66	150,00
Chaux	48,00	70,50

En moyenne, la quantité de limon en suspension est de $2^k,2$ par mètre cube.

Au point de vue physique, la finesse extrême des particules du limon est une condition excellente de fertilité. P. A.

Sur les eaux noires des régions équatoriales; A. MÜNTZ et **V. MARCANO** (*C. R.* 1888, t. **107**, p. 908). — Les *eaux noires* de certains affluents de l'Amazone et de l'Orénoque présentent les caractères suivants : en grande masse, elles paraissent brunes comme du café ou d'un brun verdâtre ; dans un verre, elles ont une couleur d'un brun jaunâtre ; malgré cela, elles ont une grande limpidité. Les rochers qui les bordent restent blancs ; ces eaux ne communiquent pas leur couleur aux eaux blanches auxquelles elles se mêlent.

A l'analyse, ces eaux ont une réaction acide ; elles renferment $0^{gr},028$ d'acides humiques libres, très peu de matières minérales ($0^{gr},016$ par litre), point de chaux (moins de $0^{gr},001$ par litre), point de nitrates.

Cette analyse explique toutes les propriétés de ces eaux : en passant sur des terrains granitiques, exempts de calcaire et couverts d'une riche végétation, ces eaux ont dissous les acides humiques comme les eaux qui s'écoulent des tourbières. La coloration persiste, parce qu'en l'absence de calcaire, l'oxydation, la nitrification ne peuvent se faire (absence de nitrates) ; ces eaux ne colorent pas les eaux blanches qui, par leur chaux, saturent les acides libres. Les rochers restent blancs (tandis qu'ils noircissent au contact des eaux blanches), parce que l'acidité de l'eau empêche le dépôt des oxydes métalliques.

Enfin, malgré leur forte proportion de matières organiques, ces eaux ne se corrompent pas, à cause de leur acidité et de leur aération qui empêche tout phénomène réducteur. C'est ce qui explique qu'elles soient si recherchées. « Ce sont les eaux les plus agréables au goût (de Humboldt). » P. A.

Sur la présence de quelques éléments rares dans les cendres de betteraves; E. O. von LIPPMANN (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3492). — Les cendres de betteraves renferment fréquemment de petites quantités d'*acide borique*.

Les charbons de vinasses sont parfois colorés en bleu ou bleu grisâtre; cette coloration est due à la présence d'une trace de *vanadium*.

On trouve fréquemment dans les cendres de betteraves des traces de *manganèse*, de *césium* et de *cuivre*, déjà signalés par Dubrunfaut. Le cuivre peut avoir été introduit accidentellement au cours de l'analyse. Quant au césium, on le reconnaît spectroscopiquement, mais il n'est jamais en quantité dosable, contrairement au rubidium, qui atteint jusqu'à 0,2 0/0. L. B.

Sur la présence de l'acide borique dans les plantes; C. A. CRAMPTON (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1072). — L'auteur a déjà fait remarquer que beaucoup de vins de Californie renferment un peu d'acide borique; on pouvait croire d'abord que les fabricants avaient introduit cet ingrédient comme antiseptique (*U. J. dep. of Agric. Chem. div. Bull.* n° 13, 3e partie). Depuis, M. Baumert a constaté le même fait (*Landw. Vers. Station*, t. **32**, n° 39; *D. ch. G.*, t. **21**, p. 3290, *Bull.* [3], t. **1**, p. 223) en émettant l'idée que l'acide borique pourrait provenir du sol et avoir passé naturellement dans l'organisme de la vigne; on sait en effet qu'on trouve dans certaines parties de la Californie du borax et autres borates natifs. Cependant beaucoup de vins borifères analysés provenaient de localités des États-Unis très éloignées de la Californie. M. Rising a fait des observations analogues (*U. J. dep. of Agric.*, *Bull*, n° 19, p. 38). Il est démontré que les vins analysés étaient naturels.

L'auteur a poursuivi et étendu ces recherches; il a trouvé de l'acide borique dans presque tous les vins des États-Unis. Il a de plus recherché le même acide dans diverses plantes autres que la vigne; il en a trouvé dans le pêcher et dans le melon d'eau, tandis que les essais on toujours été négatifs pour la canne à sucre, les betteraves, les pommes et les cidres.

Il serait à désirer que dans les analyses de cendres un peu soignées, la recherche et le dosage de l'acide borique fussent toujours mentionnés. L. B.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la présence d'hydrocarbures solides dans les végétaux; H.-C.-S. ABBOT et H. TRIMBLE (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 2598). — En épuisant par l'éther de pétrole de grandes quantités de *Cascara Amarga* et de *Phlox Carolina*, les auteurs ont obtenu, à l'état solide, un mélange de différents corps, qu'ils ont purifié par des cristallisations fractionnées dans l'alcool absolu bouillant. L'un des corps ainsi obtenus fond à 196°,2-196°,4 ; il se décompose à une température plus élevée en répandant une odeur de bois de santal ; il est soluble dans l'éther de pétrole, les éthers éthylique et acétique, la benzine, le chloroforme, l'alcool chaud, l'acide et l'anhydride acétiques, l'huile de lin. Tous ces dissolvants le laissent déposer sous la forme de longues aiguilles soyeuses. Il répond à la formule $(C^{11}H^{18})^x$.

Les auteurs pensent que c'est la première fois que la présence d'hydrocarbures solides est signalée dans les végétaux. A. FB.

Sur le même sujet; H. GUTZEIT (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 2881). — L'auteur présente une réclamation de priorité relative à la conclusion du mémoire précédent. Dès 1877 et 1878, il a signalé dans les jeunes fruits d'*Heracleum giganteum hort.* la présence d'hydrocarbures fondant à 61-63° et 66-71°, ainsi que dans les fruits d'*Heracleum Sphondylium* et de *Pœstinaca sativa* L. Ces hydrocarbures répondent à la formule générale C^nH^{2n}. La présence d'hydrocarbures solides dans les végétaux a d'ailleurs été signalée depuis longtemps par Th. de Saussure, Blanchet, Flückiger, Stierlin, Power. A. FB.

Sur la formation synthétique de l'aldéhyde formique; K. JAHN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 989). — La synthèse directe de l'aldéhyde formique présente un grand intérêt, puisque ce corps peut lui-même donner par polymérisation une matière sucrée, le formose. L'auteur a été amené à faire des essais dans cette voie, ayant remarqué que, lorsqu'on dose l'hydrogène dans un mélange gazeux au moyen du palladium, la présence de l'oxyde de carbone amène toujours des perturbations (*Veqztani Lapok*, t. **8**, p. 2 ; Thèse, Kronstadt [Transylvanie], 1885). Il a fait passer sur de la mousse de palladium un mélange de gaz hydrogène et d'oxyde de carbone ; le mélange traversait ensuite un tube de Liebig rempli d'eau. Ce liquide, après le passage de 2 litres de gaz,

offrait une faible odeur d'aldéhyde formique, et donnait, avec le nitrate d'argent ammoniacal, la réaction caractéristique des aldéhydes. L. B.

Sur les dérivés de l'allylamine; C. PAAL (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3190). — *Bromo-allylamine* $C^3H^4Br.AzH^2$. — On traite par la potasse alcoolique le chlorhydrate de dipropylamine, obtenu en 1875 par Henry en traitant par le brome le chlorhydrate d'allylamine. Il se sépare du bromure de potassium, et la réaction est terminée au bout de quelques minutes. La solution alcaline étendue d'eau est distillée dans un courant de vapeur d'eau; on recueille la base dans de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique étendu, et par concentration on obtient le sel correspondant, qui, traité en solution suffisamment concentrée par le carbonate de potassium solide, fournit la base libre à l'état d'huile surnageante.

La bromo-allylamine est un corps très instable qui se décompose en majeure partie à 125°, température à laquelle elle distille à l'état de liquide incolore, miscible en toutes proportions à tous les dissolvants.

Le résidu de sa distillation, ou le produit de l'action à froid du carbonate de potassium, est un sel cristallisé résultant probablement de la combinaison de deux molécules de la base :

$$2C^3H^4BrAzH^2 = C^3H^4Br.AzH\text{-}C^3H^4.AzH^2.HBr.$$

L'auteur n'a pu réussir à enlever de l'acide bromhydrique à cette base au moyen de la potasse alcoolique, pour obtenir ainsi la propargylamine ou un isomère.

L'auteur décrit différents sels de la bromallylamine, chlorhydrate, chloroplatinate, chloraurate, bromhydrate, oxalate, qui sont bien cristallisés.

Tribromopropylamine $C^3H^4Br^3AzH^2$. — On prépare le chlorhydrate de cette base en traitant par le brome une solution fortement refroidie de chlorhydrate de bromallylamine; il cristallise par concentration de la liqueur. On purifie ce chlorhydrate en le dissolvant dans l'alcool absolu, qui le laisse déposer sous la forme d'aiguilles blanches.

La tribromopropylamine libre est une huile lourde, très instable, douée d'une odeur piquante. Son chloraurate et son chloroplatinate sont bien cristallisés.

Bromhydrate d'isobutyldibromopropylamine

$$C^4H^9.AzH.C^3H^5Br^2.HBr.$$

L'isobutylallylamine, liquide incolore bouillant à 120-125°, qu'on

obtient en traitant l'allylamine par le bromure d'isobutyle, est dissoute dans un excès d'acide acétique cristallisable, et à la solution refroidie on ajoute du brome, puis un excès d'acide bromhydrique concentré. On obtient ainsi le bromhydrate de la nouvelle base à l'état de masse cristalline blanche, très soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'alcool. Il donne, avec le chlorure d'or, un sel double, qui est une poudre jaune cristalline.

La *butyldibromopropylamine* libre est une huile lourde, presque incolore, très instable.

Butylbromallylamine $C^4H^9AzH.C^3H^4Br$. — On traite à froid le bromhydrate qui vient d'être décrit par un excès de potasse alcoolique, on étend d'eau en petite quantité et on ajoute du carbonate de potassium solide, jusqu'à ce que l'alcool commence à se séparer à la surface. On verse alors la solution alcoolique dans une solution alcoolique d'acide oxalique, et on décompose l'oxalate formé par la potasse. La butylbromallylamine obtenue est une huile jaunâtre instable, dont l'oxalate, bien cristallisé, fond à 230-231°.

Lorsqu'on dissout cette base dans un excès d'acide bromhydrique étendu et qu'on concentre la liqueur au bain-marie, on obtient une masse d'aiguilles rayonnées, solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool, qui sont formées par un isomère du *bromhydrate d'isobutyldibromopropylamine*, et donnent avec le chlorure d'or un sel double cristallisé en belles aiguilles d'un rouge-sang.

Bromhydrate d'isoamyldibromopropylamine

$$C^5H^{11}AzH.C^3H^5Br^2.HBr.$$

On le prépare avec l'amylallylamine comme le bromhydrate de la base isobutylée. Il cristallise dans l'eau chaude en lamelles blanches fusibles à 230-231°. La base libre est très instable. Le sel double de platine est une huile orangée qui ne peut être amenée à cristallisation.

En traitant le bromhydrate par la potasse alcoolique, on obtient l'*amylbromallylamine* $C^5H^{11}AzHC^3H^4Br$, huile insoluble dans l'eau bouillante, avec décomposition partielle vers 150°. Elle fournit, comme la base isobutylée, un bromhydrate isomérique d'amyldibromopropylamine, qui cristallise en aiguilles fusibles à 150°, solubles à froid dans l'eau et dans l'alcool. A. FB.

Action de l'éther diazoacétique sur les éthers des acides non saturés; E. BUCHNER (*D. ch. G.*, **22**, p. 842). — En faisant agir l'éther diazoacétique sur l'éther acétylènedicarbonique, les deux corps s'unissent par simple addition, et

on obtient un composé de formule $C^3HAz^2(CO^2.CH^3)^2$. Il faut avoir soin de diluer ces deux corps dans l'éther et de refroidir soigneusement, car la réaction dégage assez de chaleur pour enflammer le mélange. C'est un corps cristallisé en aiguilles solubles dans l'alcool méthylique, fusibles à 118°.

Quand on chauffe ce corps trois heures à 220° et qu'on distille ensuite le résidu dans le vide, il passe à 202° une huile qui cristallise bientôt. Ce nouveau corps est neutre; il fond à 70° et a pour formule $C^3HAz^2 \begin{cases} CO^2\text{-}CH^3 \\ CO \\ CO \end{cases}\!\!>O$.

Quand on saponifie le corps $C^3HAz^2(CO^2\text{-}CH^3)^2$ par l'acide sulfurique étendu, on obtient un acide libre fusible à 233° avec décomposition partielle. Ses sels alcalins sont très peu solubles; il est tribasique. Maintenu longtemps à la température de 230-240°, il fond et se décompose en dégageant de l'acide carbonique; en même temps il distille une huile qui cristallise bientôt en aiguilles fusibles à 69°, très solubles dans les dissolvants. Cette huile, qui constitue le noyau de l'acide acétylènedicarboniquediazoacétique, correspond à la formule $C^3H^4Az^2$ ou à la formule double $C^6H^8Az^4$. C'est un corps dont l'odeur rappelle celle de la pyridine, mais dont les solutions aqueuses ont une réaction faiblement acide et fournissent avec les solutions ammoniacales d'argent un précipité qui ne détone pas par la chaleur. ET. B.

Sur l'aluminium-méthyle; F. QUINCKE (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 551). — La densité de vapeur de l'aluminium-méthyle a été prise par la méthode de Meyer dans un appareil rempli d'hydrogène et chauffé dans la vapeur de xylène.

Cette densité a été trouvée de 3,924.

Ce nombre est une moyenne de 10 déterminations concordantes. Il est intermédiaire entre les nombres 4,983 et 2,491, qui correspondraient aux formules $Al^2(CH^3)^6$ et $Al(CH^3)^3$.

L'auteur en conclut que l'aluminium méthyle répond à la dernière de ces formules, contrairement aux assertions de MM. Louise et Roux.

Le corps employé était absolument pur; il bouillait à 127-129° et se solidifiait à froid en grands cristaux tabulaires. CH. C.

Essais de préparation du titane-éthyle; E. PATERNO et A. PERATONER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 467). — On sait que les tentatives de M. Cahours et de M. Schumann pour préparer ce composé ont échoué. Dans son système périodique

des éléments, Mendéléeff annonce également qu'une des principales différences qui doivent exister entre le titane et les éléments carbone, silicium, ékasilicium ou germanium, étain, consiste en ce que le premier ne doit pas donner de dérivé organo-métallique, ou tout au moins n'en donne qu'avec une extrême difficulté.

Quand on fait tomber goutte à goutte du tétrachlorure de titane dans du zinc-éthyle soigneusement refroidi par un mélange réfrigérant, de façon qu'une molécule de chlorure de titane réagisse sur deux de zinc-éthyle, le mélange se solidifie, et la masse brune qui en résulte ne s'altère plus quand la température remonte. On peut même distiller l'un des deux corps réagissants, s'il se trouve en excès. Ce corps $TiCl^4 + 2Zn(C^2H^5)^2$, traité par l'eau, est vivement décomposé ; il se dégage des gaz en abondance ; il se forme du zinc libre et une petite quantité d'un produit huileux. Cette huile, soumise à la distillation fractionnée, se résout en deux parties : l'une, bouillant de 120 à 130°, constitue de l'octane presque pur ; l'autre, bouillant de 220 à 270°, contient de notables quantités de titane et paraît formée d'un mélange d'octane et de titane-éthyle. Ces résultats s'expliquent facilement si l'on admet que le titane-éthyle à l'état pur est très instable et ne peut être distillé sans décomposition à la pression ordinaire.

Un fait intéressant est la production de l'octane par l'action de l'eau sur le corps $TiCl^4 + 2Zn(C^2H^5)^2$, alors que généralement on n'obtient que des carbures en C^4 quand on fait réagir l'eau sur le zincéthyle seul. ET. B.

Sur le glycolalcoolate de chloral ; de FORCRAND (*C. R.*, 1889, t. **108**, p. 618). — M. Henry a décrit comme incristallisable la combinaison du chloral et du glycol (*Bull. Soc. Chim.*, 1874, t. **22**, p. 511). On peut obtenir cette combinaison cristallisée en mélangeant le chloral et le glycol anhydres en proportions équimoléculaires. Le mélange s'échauffe et donne un liquide homogène et visqueux qui se transforme au bout de quelques jours en un amas de cristaux durs et transparents du corps $C^2HCl^3O,C^2H^6O^2$. Ces cristaux fondent à 42° et sont solubles dans l'eau.

Leur chaleur de formation est de $15^{cal},40$. P. A.

Sur les deux didésyles ; J.-C. GARRET (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3107). — Sous le nom de *didésyle* et d'*isodidésyle* Knœvenagel a décrit deux corps isomériques

$$\begin{array}{l} C^6H^5.CO\text{-}CH\text{-}C^6H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C^6H^5.CO\text{-}CH\text{-}C^6H^5 \end{array}$$

(*Bull.*, 3e série, t. **1**, p. 48).

Ces composés, traités en tubes scellés par l'ammoniaque alcoolique à 150°, ont donné le même produit cristallisé en grandes aiguilles fusibles à 211-212° et presque insolubles dans l'alcool. Ces aiguilles constituent le tétraphénylpyrrol $C^{28}H^{21}Az$. CH. C.

Contribution à l'étude du didésyle ; H. FEHRLIN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 553). — L'action de l'ammoniaque sur le didésyle a permis à Garrett de préparer le tétraphénylpyrrol fusible à 211-212°. (Voir la note précédente).

Ce composé, traité à 180-190° par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium, se transforme en *acétyltétraphénylpyrrol* fusible à 226°.

Le *tétranitrophénylpyrrol* cristallise en aiguilles jaune vif, que les acides et les alcalis décomposent à l'ébullition ; il se détruit à 123° avant même d'entrer en fusion.

L'*éthyl-* et le *méthyltétraphénylpyrrol* s'obtiennent en traitant le didésyle par l'éthylamine ou la méthylamine : le premier de ces dérivés fond à 221°, le second à 214°. CH. C.

Sur l'o.-diéthylbenzine ; A. VOSWINCKEL (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3499). — L'o-diéthylbenzine ne se produisant pas dans le procédé Friedel et Crafts, l'auteur l'a préparée par l'action du sodium sur l'o.-dichlorobenzine et le bromure d'éthyle.

La réaction se passe à froid : après épuisement à l'éther, on distille, et la portion 180-185° est transformée par l'acide sulfurique fumant en dérivé sulfoné, dont on purifie le sel de baryum par cristallisation. La *sulfamide* correspondante fond à 119°. Traitée par l'acide chlorhydrique, elle fournit l'*o.-diéthylbenzine* pure, qui bout à 184-185° et reste liquide à — 20°. Sa densité à 18° est 0,8662. Elle ne se combine pas à l'acide picrique.

L'o.-diéthylbenzine donne avec le brome un dérivé tétrabromé qui cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 64°,5. O. S. P.

Sur quelques dérivés amidés du m.-xylène ; R. BRŒMME (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 2700). — L'auteur a pris comme point de départ le bromure de m.-xylyle $CH^3.C^6H^4.CH^2Br$, qu'on obtient en introduisant peu à peu 2 molécules de brome dans 1 molécule de m.-xylène bouillant, maintenu à la lumière solaire, fractionnant le produit de la réaction et recueillant la portion bouillant à 215°. Ce bromure est un liquide incolore, très réfringent, qui irrite les muqueuses.

M.-xylylphtalimide $CH^3.C^6H^4.CH^2.Az{=}(CO)^2C^6H^4$. — On chauffe pendant une heure à 180-200°, dans un bain de paraffine, un mé-

lange intime de bromure de m.-xylyle et de phtalimide potassique. On épuise le produit de la réaction par l'eau bouillante, et on chasse par un courant de vapeur le bromure qui n'a pas réagi. La portion non dissoute fournit, par cristallisation dans l'alcool chaud, de fines aiguilles blanches de m.-xylylphtalimide, fusibles à 117-118°, très solubles dans l'éther, le chloroforme, les alcalis.

Acide m.-xylylphtalamique $C^8H^9.AzH.COC^6H^4CO^2H$. — On fait bouillir le corps précédent avec la soude, et on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution. Il se précipite une masse qu'on fait cristalliser dans l'alcool chaud, l'éther ou l'acide acétique; on obtient de fines aiguilles fusibles à 131°. Les sels d'argent, poudre blanche et de cuivre, poudre bleu verdâtre, sont solubles dans l'eau.

Décomposition do la m.-xylylphtalimide par l'acide chlorhydrique concentré. — On chauffe en tube scellé, à 180-200°, pendant une à deux heures, 15 grammes de m.-xylylphtalimide avec 50 à 60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. On traite la masse cristalline obtenue par l'eau froide, on sépare par filtration l'acide phtalique formé et on évapore à sec la liqueur filtrée. On dissout le résidu dans une petite quantité d'eau, on filtre et on obtient, par évaporation, des cristaux blancs de *chlorhydrate de m.-xylylamine* $CH^3.C^6H^4.CH^2AzH^2.HCl$, qui cristallise dans l'alcool chaud en fines aiguilles. La *m.-xylylamine*, qu'on peut préparer au moyen de ce sel, est, lorsqu'elle a été purifiée, un liquide incolore, peu réfringent, bouillant à 201-202°, sous la pression de 753 millimètres. Elle est miscible à l'alcool et à l'éther, fixe l'acide carbonique de l'air en donnant de petits cristaux blancs et fournit un *chloroplatinate* qui cristallise en lamelles brillantes, jaunes, fusibles à 212°. Le *sulfate*, qui fond à 248°, l'*oxalate*, qui fond à 172°, cristallisent en lamelles très solubles dans l'eau; le *picrate* cristallise dans l'éther ou l'acool en groupes d'aiguilles étoilées, fusibles à 156°, qui se décomposent à 170-175°.

M.-xylylthio-urée $AzH^2CSAzHC^8H^9$. — Ce corps s'obtient en traitant le chlorhydrate de m.-xylylamine par le sulfocyanate de potassium en solution aqueuse concentrée. Par dissolution dans l'alcool absolu, on sépare le chlorure de potassium de l'urée, qui cristallise en groupes d'aiguilles rayonnées, fusibles à 112°.

M.-dixylylthio-urée $CS(AzHC^8H^9)^2$. — On chauffe, pendant deux ou trois heures, une solution alcoolique de m.-xylylamine avec du sulfure de carbone, avec ou sans potasse alcoolique. Par refroidissement, on obtient des aiguilles, en groupes étoilés, fusibles à 97°, insolubles dans l'eau, les acides et les alcalis.

M.-xylylsénévol $CS = Az.C^8H^9$. — Si l'on évapore à sec au bain-marie une solution alcoolique de m.-xylylamine avec du sulfure de carbone, on obtient une masse cristalline blanche, sel de l'acide dithiocarbamique. On la distille avec du chlorure mercurique (1 mol. pour 2 mol. de xylylamine) ; il passe une huile qui est douée de l'odeur du raifort. Le rendement est meilleur lorsqu'on chauffe la dixylylurée avec deux à trois fois son poids d'acide phosphorique sirupeux, jusqu'à ce que la masse cesse de mousser.

Chauffé au bain-marie avec de l'ammoniaque, le sénévol se transforme en m.-xylylthio-urée.

M.-xylylurée $AzH^2COAzHC^8H^9$. — En chauffant au bain-marie du chlorhydrate de m.-xylylamine avec du cyanate de potassium, on obtient de longues aiguilles de m.-xylylurée, fusibles à 148°.

M.-dixylylurée $CO(AzHC^8H^9)^2$. — Aiguilles fusibles à 137°, qu'on obtient par l'action du gaz phosgène sur la m.-xylylamine en solution éthérée.

M.-xylylphénylurée $CO{<}^{AzH.C^8H^9}_{AzH.C^6H^5}$. — On obtient ce corps en mélangeant de la m.-xylylamine et du carbanile $C^6H^5.Az{=}CO$. Il cristallise dans l'alcool, l'éther ou le chloroforme en aiguilles blanches fusibles à 131°, solubles également dans la benzine et dans l'acide acétique.

M.-benzoylxylylamine $C^8H^9AzH.C^6H^5CO$. — Lamelles blanches, fusibles à 69°, solubles dans l'alcool, l'acétone, le chloroforme, l'acide acétique, la benzine, qu'on obtient en chauffant au bain-marie 2 molécules de m.-xylylamine avec 2 molécules de chlorure de benzoyle ; on épuise le produit de la réaction par l'eau chaude, et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool.

M.-acétylxylylamine $C^8H^9AzH.C^2H^3O$. — On mélange 2gr,5 de m.-xylylamine avec 2 grammes d'anhydride acétique, et on traite par l'eau ; on dissout dans l'éther l'huile qui se sépare. Elle bout à 235-240°.

En partant du *bromure de m.-xylylène* $C^6H^4(CH^2Br)^2$, l'auteur a préparé des dérivés analogues à ceux qui viennent d'être décrits. Ce bromure, fusible à 76-77°, s'obtient en traitant à chaud 1 molécule de métaxylène par 4 molécules de brome ; la masse obtenue est lavée à l'éther, puis on la fait cristalliser dans le chloroforme ou la ligroïne.

M.-xylylènediphtalimide $C^6H^4[CH^2Az(CO)^2C^6H^4]^2$. — On chauffe pendant une heure, à 180-200°, un mélange intime de 26 grammes de bromure de m.-xylylène et de 45 grammes de phtalimide potassique. On fait bouillir le produit six ou huit fois avec de l'eau, et

on le fait cristalliser dans l'acide acétique. On obtient des aiguilles fusibles à 237°, que la soude transforme à l'ébullition en acide diphtalamique.

Décomposition de la m.-xylylènediphtalimide par l'acide chlorhydrique concentré. — On chauffe pendant deux ou trois heures, à 200-220°, en tube scellé, la m.-xylylènediphtalimide avec trois à quatre fois son poids d'acide chlorhydrique concentré. On obtient un mélange d'acide phtalique et de *chlorhydrate de m.-xylylènediamine* $C^6H^4(CH^2AzH^2)^2.2HCl$, qui cristallise dans l'eau en longues aiguilles, solubles dans l'alcool étendu.

M.-xylylènediamine $C^6H^4(CH^2AzH^2)^2$. — On traite le chlorhydrate par la potasse solide, et on épuise le produit au moyen de l'éther. On obtient une huile qui bout à 245-248°, sous la pression de 756^{mm},5, est miscible avec l'alcool et l'éther, moins soluble dans l'eau, et fixe facilement l'acide carbonique de l'air. Le *picrate* cristallise en lamelles jaunes, qui se décomposent sans fondre à 185-190°.

M.-diacétylxylylènediamine $C^6H^4(CH^2AzHC^2H^3O)^2$. — On chauffe au bain-marie, pendant deux heures, le chlorhydrate de xylylènediamine avec de l'acétate de sodium sec et de l'anhydride acétique; on fait bouillir le produit avec de l'eau, on l'alcalinise par l'ammoniaque, et on dissout l'huile qui se sépare dans le chloroforme. Après évaporation du chloroforme, il reste une masse cristalline blanche, soluble dans la benzine, l'éther, l'alcool et l'eau chaude, fusible à 118-119°. A. FB.

Recherches sur l'australène; PH. BARBIER et J. HILT (*C. R.*, 1889, t. **108**, p. 519). — L'australène, signalé en 1854 par M. Berthelot, est un liquide incolore, très mobile $D_0 = 0,8789$; son coefficient de dilatation est 0,0010425 entre 0° et 100°; son indice de réfraction est $n_D = 1,4689$ à 18°,7; son énergie réfringente spécifique $\frac{n_D - 1}{d} = 0,5440$; $[\alpha]_D = + 22°,85$.

L'action d'une température de 300°, maintenue pendant deux heures, transforme l'australène en *iso-australène* (point d'ébullition, 177°,5; $[\alpha]_D = 8°,38$ à 0°).

L'iso-australène, une fois formé, n'éprouve pas de modification par l'action ultérieure de la chaleur. C'est un liquide mobile, incolore, $D_0 = 0,8593$; coefficient de dilatation, 0,001017.

$$n_D = 1,4749 \text{ à } 17°; \qquad \frac{n_D - 1}{d} = 0,5626.$$

L'iso-australène correspondant à un carbure primitif bouillant à 157 — 159° ($\alpha = +20°,33$) bouillait à 177° et avait un pouvoir rotatoire égal à — 16°,16.

L'iso-australène correspondant à un carbure bouillant à 159-161° ($\alpha = +13°,08$) bouillait comme le premier à 177° et son pouvoir rotatoire était de — 18°,72. P. A.

Dérivés de la benzine à poids moléculaire élevé; F. KRAFFT et J. GÖTTIG (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3180). — L'hexadécylbenzine $C^{16}H^{33}.C^6H^5$, déjà décrite (*Bull.*, t. **47**, p. 321), fond à 27° et bout à 230° sous 15 millimètres de pression. Elle est peu soluble dans l'alcool froid, mais se dissout bien dans les autres solvants neutres.

L'hexadécylphénol $C^{16}H^{33}C^6H^4.OH$ fond à 77°,5 et bout à 260-261° sous 16 millimètres. Traité à 120° par l'iodure d'éthyle et la potasse alcoolique, il donne l'hexadécylphénéthol $C^{16}H^{33}.C^6H^4.OC^2H^5$, fusible à 44°. L'acide azotique (D = 1,12) le transforme en acide p.-éthoxybenzoïque p.-$C^2H^5OC^6H^4CO^2H$.

L'amidohexadécylbenzine $C^{16}H^{33}C^6H^4AzH^2$ fond à 53-53°,5 et bout à 254-255° sous 15 millimètres. Le chlorure d'acétyle la transforme en $C^{16}H^{33}C^6H^4AzHC^2H^3O$, fusible à 104-105°, volatile à 295° sous 15 millimètres de pression.

L'*o.-méthylhexadécylbenzine* o.-$C^{16}H^{33}C^6H^4CH^3$ s'obtient en traitant par 10 grammes de Na un mélange de 48 grammes d'iodure de cétyle et 34 grammes d'o.-bromotoluène. La réaction doit s'achever au bain d'huile à 140°. L'hydrocarbure fond à 8-9° et bout à 238,5-239° sous 15 millimètres de pression.

Son isomère, la *m.-méthylhexadécylbenzine*, fond à 11-12° et distille à 236,5-237° sous 15 millimètres.

Enfin la *p.-méthylhexadécylbenzine* bout à 239,5-240°. Elle présente un fait curieux : récemment préparée, elle fond à 27°,5; mais, dans cet état, elle ne se solidifie plus qu'à très basse température ou par addition d'un germe. Elle semble donc exister sous deux modifications physiquement isomériques.

Traitée par l'acide sulfurique fumant, elle se transforme en un acide sulfoné dont le sel $C^{16}H^{33}C^6H^3CH^3.SO^3Na$ cristallise en feuillets brillants faciles à purifier. La fusion avec la potasse le transforme en phénol fusible à 62° et distillant à 267-268° sous 15 millimètres. Ce phénol, traité par l'iodure d'éthyle et la potasse alcoolique, donne le phénéthol $C^{16}H^{33}C^6H^3CH^3OC^2H^5$, fusible à 26,5-27°.

La p.-méthylhexadécylbenzine donne un produit mononitré fusible à 40°, que le chlorure stanneux transforme en dérivé amidé

$C^{16}H^{33}C^6H^3CH^3AzH^2$, fusible à 54°, volatil à 264-265° sous 15 millimètres de pression. Un mélange de m.-xylènemonobromé et d'iodure de cétyle donne, sous l'action du sodium, la *diméthylhexadécylbenzine* 1.3.4 $C^6H^3(CH^3)^2C^{16}H^{33}$. Cet hydrocarbure fond à 33°,5 et distille à 250° sous une pression de 15 millimètres.

De même, le mésitylène bromé permet d'obtenir facilement la *triméthylhexadécylbenzine* 1.3.5.6, fusible vers 40° et volatile à 258° sous 15 millimètres de pression. CH. C.

Sur la transformation des acétones en nitroso-acétones ; L. CLAISEN et O. MANASSE (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 526). — Dans le procédé de préparation des nitroso-acétones déjà indiqué (*Bull.*, t. **49**, p. 282), au moyen du nitrite d'amyle, le rendement est tout différent, selon que l'on emploie de l'éthylate de sodium ou de l'acide chlorhydrique.

Avec l'acétone ordinaire, la propione et la benzylidènacétone $C^6H^5.CH.CH.CO.CH^3$, il convient d'employer l'acide chlorhydrique, tandis que, dans le cas de l'oxyde de mésityle, l'emploi de l'éthylate de sodium est préférable. En général, l'acide chlorhydrique donne de meilleurs rendements (30 à 70 0/0), à condition d'ajouter à l'acétone, par petites portions successives, le nitrite et l'acide chlorhydrique en refroidissant, et d'attendre que la réaction soit terminée pour en introduire de nouveau.

Il faut aussi éviter absolument l'emploi d'un excès de nitrite d'amyle qui pourrait transformer l'acétone nitrosée en diacétone (1.2), avec production d'alcool amylique et de protoxyde d'azote, d'après l'équation

$$C^6H^5COC(AzOH)CH^3 + AzO.OC^5H^{11} = C^6H^5COCOCH^3 + C^5H^{11}OH + Az^2O.$$

Lorsque la réaction est terminée, on enlève l'acétone nitrosée par une lessive de soude, que l'on épuise à l'éther pour éliminer l'alcool amylique ; on acidifie légèrement par l'acide acétique et on épuise par l'éther.

Par ce procédé, le groupement AzOH se substitue de préférence dans un groupe méthyle voisin du carbonyle, ou, s'il n'y en a pas, dans le méthylène voisin. On obtient donc des dérivés isomères de ceux obtenus par V. Meyer, au moyen des éthers nitroso-acétylacétiques substitués, soit $R.C(AzOH).CO.CH^3$, tandis que l'on aura par le nitrite d'amyle l'acétone correspondante,

$$R\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH{=}(AzOH).$$

La *propylnitrosométhylacétone* $C^3H^7\text{-}CO\text{-}CH{=}AzOH$ cristallise

en lamelles brillantes, fusibles à 48-50°. L'osazone correspondante fond à 162-163°, et l'oxime à 168°.

La *nitrosodiéthylacétone* C^2H^5-CO-C=(AzOH)CH^3 fond à 59-62°, son osazone à 166-169°, et son oxime à 170-172°.

Le *nitroso-oxyde de mésityle* $(CH^3)^2$ = C = CH-CO-CH : (AzOH) cristallise dans la benzine ou la ligroïne en prismes incolores fondant à 102°.

La *nitrosopropiophénone* C^6H^5-CO-C=(AzOH)-CH^3 est soluble dans l'eau et dans l'alcool ; elle fond à 108-110°.

La *nitrosobenzylidènacétone* C^6H^5-CH=CH-CO-CH: (AzOH) fond à 143-144°. On l'obtient aussi avec un bon rendement par l'éthylate de sodium.

Des recherches analogues entreprises sur les aldéhydes n'ont pas donné jusqu'ici de résultats, par suite de l'altération des aldéhydes en présence des alcalis. O. S. P.

Sur l'indifférence de certaines polyacétones vis-à-vis de l'hydroxylamine et de la phénylhydrazine ; J. HERZIG et **S. ZEISEL** (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3493). — Les auteurs montrent par l'exemple des dérivés de la phloroglucine qu'ils ont récemment obtenus que l'action de l'hydroxylamine ou de la phénylhydrazine est empêchée dans un groupement CO quand les atomes d'hydrogène voisins sont remplacés par un halogène ou un radical alcoolique, non seulement dans la série para (quinones) ainsi que vient de le montrer M. Kehrmann, mais aussi dans la série méta. O. S. P.

Sur quelques nouveaux dérivés de l'acétophénone ; C. ENGLER et **O. ZIELKE** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 203). — L'action des alcalis sur l'acétophénone dibromée fournit de l'acide phénylglycolique (*Bull.*, t. **48**, p. 750). Les auteurs se sont proposé d'étendre cette réaction à la paranitroacétophénone dibromée. Pour obtenir cette dernière, il est avantageux de se servir du procédé Perkin et Bellenot (*Bull.*, t. **43**, p. 29) qui fournit la moité du rendement théorique.

ω-Bromoparanitroacétophénone $C^6H^4(AzO^2)$-CO-CH^2Br. — Ce corps s'obtient en dissolvant dans l'acide acétique cristallisable des molécules égales de nitroacétophénone. On fait bouillir et on précipite par addition d'eau. On purifie le produit en le dissolvant dans la benzine chaude et en précipitant la solution par l'éther de pétrole ; on obtient ainsi des aiguilles fondant à 98°, solubles dans la benzine, l'acétone, l'acide acétique, l'éther et l'alcool bouillant.

Ces aiguilles, portées à l'ébullition dans une solution acétique d'acétate de sodium, donnent un produit jaunâtre qui, par cristallisation dans l'alcool, fournit des cristaux jaunes, fusibles à 121°, solubles dans les lessives alcalines chaudes et qui constituent le p.-nitrobenzoylcarbinol $C^6H^4(AzO^2)$-CO-CH^2OH.

ω-Dibromoparanitroacétophénone. — S'obtient en dissolvant la nitroacétophénone dans l'acide acétique, en présence d'un léger excès de brome (il ne se forme pas de produit tribromé). Il cristallise dans la benzine en grandes tables quadratiques très minces; elles se ternissent à l'air, fondent à 67°,5; solubles dans les dissolvants habituels, sauf l'alcool froid et surtout les éthers de pétrole.

Action des alcalis. — La réaction n'est plus du tout la même qu'avec l'orthonitroacétophénone. Chauffé avec une lessive de soude, puis précipité par les acides, le dérivé para fournit de l'acide paranitrobenzoïque; il se forme en même temps du bromure de méthylène comme dans l'action de l'ammoniaque sur la dibromoacétophénone (*Bull.*, t. **45**, p. 424). Il faut, pour obtenir un peu d'acide paranitrophénylglycolique n'employer que la quantité strictement calculée de lessive de potasse très étendue; on laisse douze heures en contact, on filtre, et l'on épuise après avoir acidulé le liquide filtré.

Acide p.-azoxybenzoylformique. — Dans l'opération précédente on obtient un résidu insoluble dans l'alcool, résultant de l'action de l'alcali sur l'acide paranitrophénylglycolique déjà formé, ainsi qu'on s'en est assuré directement sur cet acide préparé par une méthode différente. Il forme de petits grains cristallins qui fondent en détonant vers 190°. Les sels de potassium et d'ammonium sont très solubles, celui de sodium et des autres métaux le sont très peu. Il donne un éther méthylique en aiguilles jaunes fusibles à 173-175°, et se détruisant à 220°. Il colore le thiophène en rouge en présence de l'acide sulfurique et dégage de l'oxyde de carbone quand on le chauffe en présence de cet acide. Il se forme suivant l'équation :

$$3[C^6H^4(AzO^2).CHOH.COOH] = C^{16}H^{10}Az^2O^7 + C^6H^4(AzO^2).CO.COOH,$$

et possède la constitution suivante :

$$\begin{array}{l} C^6H^4\!<\!\begin{array}{l}CO\text{-}COOH\\ Az\end{array} \\ \qquad\;\; | \quad >O \\ C^6H^4\!<\!\begin{array}{l}Az\\ CO\text{-}COOH\end{array} \end{array}$$

Cette curieuse transformation est à rapprocher de celle qui a

été constatée par M. Jaffé dans la distillation de l'alcool o.-nitrobenzylique en présence de la potasse aqueuse. ET. B.

Sur les sulfures acétoniques et les acides correspondants ; A. DELISLE (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 306). — Le composé obtenu précédemment par l'auteur (*Bull.*, t. **48**, p. 659) dans la réaction du chlorure de soufre sur l'éther acétylacétique a pour formule $C^{12}H^{18}O^{6}S$ et non $C^{10}H^{14}O^{6}S$, comme il avait été indiqué. De même, son point de fusion est 83-84°, au lieu de 90-91°, lorsqu'on le purifie par cristallisation dans la benzine, l'alcool le détruisant partiellement. Quand on cherche à le réduire, il perd son soufre à l'état d'hydrogène sulfuré, ce qui porte à croire que sa formule doit être $\left(\begin{smallmatrix} CH^3 \\ CO^2.C^2H^5.CH \end{smallmatrix} \gt CO\right)^2S$ et non $\left(\begin{smallmatrix} CH^3.CO \\ C^2H^5.CO^2 \end{smallmatrix} \gt CH\right)^2S$ comme semblerait l'indiquer son mode de formation.

L'auteur a aussi cherché à produire des corps possédant les deux fonctions acétone et sulfure. Par l'action de la monochloracétone sur le phénylmercaptide de sodium, en suspension dans l'éther et refroidi par un mélange de glace et de sel, il se forme le corps $C^9H^{10}SO$, qui fond à 34-35° et est très peu soluble dans le pétrole, facilement dans l'alcool et l'éther. Sa combinaison avec la phénylhydrazine fond à 82°.

En remplaçant la chloracétone par la bromacétophénone, on a de même le composé correspondant qui fond à 52°, et avec l'éther bromolévulique un liquide qui bout à 196-197° sous une pression de 15 millimètres. O. S. P.

Sur la diphényltriacétone ; H. de PECHMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 852). — Après plusieurs essais infructueux pour obtenir des triacétones de formule R-CO-CO-CO-R, notamment par le dérivé nitrosé du dibenzoylméthane, ou par le dibromo dibenzoylméthane, l'auteur a réussi à préparer la diphényltriacétone de la façon suivante. Le bromodibenzoylméthane, traité par l'acétate de potassium, se transforme en acétate fusible à 94°. Ce corps peut être bromé de nouveau en donnant un bromoacétate qui fond à 101°,5. Si on le chauffe au delà de son point de fusion, il perd du bromure d'acétyle et donne la triacétone $C^6H^5COCOCOC^6H^5$. Elle se présente sous forme de cristaux jaune d'or, fusibles à 70°, et distillables sans décomposition

au delà de 300°. Elle donne un hydrate incolore bien cristallisé, qui fond à 90° et perd son eau à une température plus élevée.

O. S. P.

Sur deux nouveaux acides γ-acétoniques; A. DITTRICH et C. PAAL (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3451). — En faisant réagir le bromure de phénacyle $C^6H^5COCH^2Br$ sur une solution alcoolique de sodo-éthylmalonate d'éthyle, on obtient en petite quantité (4 à 6 0/0 du rendement théorique) l'éther de l'acide *β-benzoyl-α-éthylisosuccinique*, mais il se régénère principalement de l'éther éthylmalonique. On a un rendement beaucoup plus considérable en opérant dans l'éther la préparation du dérivé sodé, et ajoutant peu à peu en refroidissant le bromure de phénacyle. L'éther ainsi obtenu ne cristallise pas et se décompose à la distillation, même dans le vide. La saponification se fait facilement avec la potasse alcoolique. L'acide libre est très peu soluble dans l'eau, la benzine et la ligroïne, facilement dans l'éther, l'alcool, le chloroforme et l'acide acétique. Il fond à 150° en perdant CO^2 pour donner de l'acide β-benzoyl-α-éthylpropionique. Les auteurs en ont obtenu les sels d'ammonium, de potassium, d'argent et de calcium.

L'acide β-benzoyl-α-éthylisosuccinique en solution acétique se combine à deux molécules de phénylhydrazine, pour donner le corps $C^6H^5.\underset{\underset{C^6H^5Az^2H}{\|}}{C}.CH^2.\underset{\underset{C^2H^5}{|}}{C}\left<\begin{matrix}CO^2H\\COAz^2H^2C^6H^5\end{matrix}\right.$, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis, mais qui, chauffé au delà de son point de fusion (132°), perd de l'acide carbonique et ne se dissout plus dans les alcalis. Si l'on opère la réaction de la phénylhydrazine avec l'acide en solution éthérée, il ne se fait pas l'hydrazone, mais seulement un sel d'hydrazine sans élimination d'eau; ce corps fond à 102-103° et est décomposé par l'eau.

L'acide *β-benzoyl-α-éthylpropionique*, obtenu dans la décomposition par la chaleur de l'acide précédent, se présente en cristaux durs, fusibles à 81-83°, quand on évapore lentement une solution acétique. Le sel de calcium $(C^{12}H^{13}O^3)^2Ca.H^2O$ est facilement soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'alcool absolu. L'éther correspondant, obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution alcoolique, ne cristallise pas et ne peut être distillé sans décomposition.

En chauffant avec du pentasulfure de phosphore le sel de so-

dium de cet acide ou le sel acide du précédent, on obtient le *phényléthylthiophène*

$$\begin{array}{c} HC - C.C^2H^5 \\ \| \quad\quad \| \\ C^6H^5.C \quad CH \\ \diagdown \; \diagup \\ S \end{array},$$

en cristaux blancs, fusibles vers 40°, présentant les réactions générales des dérivés thiophéniques. Le défaut de substance n'a pas permis de l'analyser. O. S. P.

Action de l'hydroxylamine sur l'acétophénone mono et dibromée ; H. STRASSMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 419). — Schramm, en faisant agir l'hydroxylamine sur ces composés, a obtenu des produits auxquels il a attribué les formules $C^6H^5.CAz(OH).CH(AzOH)$ et $C^6H^5.(CAzOH).CH^2AzH(OH)$ différant entre elles par H^2. L'auteur a repris cette étude et montre que ces deux produits sont identiques et répondent tous deux à la formule $C^6H^5.CAzOH.CHAzOH$ de la phénylglyoxime. Dans le cas de l'acétone monobromée la réaction aurait lieu suivant l'équation

$$C^6H^5.CO.CH^2Br + 2AzH^3OHCl = 2HCl + HBr + H^2O + H^2 + C^6H^5.CAzOH.CHAzOH.$$

Ce dégagement d'hydrogène, qui paraît singulier, rappelle la réaction qui donne l'iso-indol par l'action de l'ammoniaque sur l'acétophénone monobromée. ET. B.

Dérivés benzylés de l'hydroxylamine ; R. BEHREND et K. LEUCHS (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 384). — On s'est proposé de rechercher si les hydroxylamines substituées, et notamment les benzylhydroxylamines, donnent naissance avec les aldéhydes et les acétones aux mêmes cas d'isomérie que Lossen, V. Meyer et Beckmann ont constatés dans les acides hydroxamiques et dans les oximes.

La monobenzylhydroxylamine a été préparée par Janny (*Bull.*, t. **40**, p. 46) et la dibenzylhydroxylamine par Schramm (*Bull.*, t. **41**, p. 518). Le chlorure de benzyle n'agit plus en solution alcoolique sur cette dernière ; lorsqu'on les chauffe ensemble en tube scellé à 130°, il se produit de la dibenzyl et de la tribenzylamine, de l'aldéhyde benzylique et des traces d'un liquide huileux qui paraît être de la tribenzylhydroxylamine. Le chlorure de benzoyle agit facilement et donne la dibenzylbenzoylhydroxylamine $Az(C^7H^7)^2(C^7H^5O)O$, qui cristallise en aiguilles fusibles à 97°.

Le chlorure de benzyle, agissant en solution alcoolique sur la monobenzylhydroxylamine à molécules égales et en présence du carbonate de sodium, donne un corps de même composition que le dérivé dibenzylé, mais s'en distinguant par la presque insolubilité dans l'eau de son chlorhydrate et par son caractère basique beaucoup plus prononcé. Il se forme, en outre, un liquide huileux neutre, constituant la tribenzylhydroxylamine.

Les auteurs se réservent de continuer ces recherches. ET. B.

Oximes isomériques de l'aldéhyde benzoïque. Hydroxylamines monosubstituées isomériques; E. BECKMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 429). — Dans une précédente communication (*D. ch. G.*, t. **20**, p. 2766), l'auteur a montré que la benzaldoxime ordinaire ou α-oxime se transforme par l'action de l'acide pyrosulfurique en un produit solide isomérique ou β-oxime. Il est plus avantageux, pour obtenir de notables quantités de cet isomère, de traiter l'α-oxime en solution éthérée par l'acide chlorhydrique gazeux; le rendement est alors théorique. Il était important d'établir que ces deux composés sont réellement isomériques; pour cela on a déterminé leur poids moléculaire par la méthode de Raoult, en employant comme dissolvant l'acide acétique cristallisable aussi pur que possible, l'acide acétique hydraté, en effet, agissant sur le composé β, le transforme facilement en composé α.

Ces deux oximes donnent une combinaison monosodée qui, traitée par les chlorures alcooliques, fournit les éthers correspondants. Les plus intéressants sont les éthers benzyliques; celui qui dérive de l'α-oxime est un liquide huileux, tandis que l'autre, dérivé de la β-oxime, cristallise en aiguilles fusibles à 81-82°.

L'éther benzylique β se combine à l'acide chlorhydrique et donne un sel fusible à 146-148°.

Par l'action de l'acide chlorhydrique en excès, à une température de 140° environ, ces deux éthers se décomposent en donnant de l'aldéhyde benzylique et du chlorhydrate de benzylhydroxylamine; mais l'hydroxylamine benzylée, dérivée de l'oxime-α, est peu soluble dans l'alcool, se sublime sans fondre, tandis que celle qui dérive de l'oxime-β est très soluble dans l'alcool et fond à 109-111°.

L'auteur déduit de ces faits que l'isomérie des deux oximes doit reposer sur l'arrangement du groupe oximidé, et tandis que la première dériverait du groupement $H^2Az\text{-}OH$, la deuxième dériverait du groupement $H^2Az\begin{smallmatrix}/\!/O\\ \backslash H\end{smallmatrix}$.

Il en résulterait pour la β-oxime la formule

$$C^6H^5.CH{=}Az\Big\langle{O \atop H}.$$

ET. B.

Sur la benzoylène-urée et ses dérivés; W. ABT (*Journ. prakt. Chem.*, t. **39**, p. 140). — La *benzoylène-urée*, obtenue en chauffant de l'o-amidobenzamide avec de l'urée ou avec de l'éther chloroxycarbonique, cristallise en aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau et l'alcool et fusibles au delà de 350°. Elle se sublime déjà à une température inférieure et se décompose, quand on la surchauffe, en donnnant une huile qui cristallise par refroidissement et fond à 55°.

La benzoylène-urée se dissout dans les alcalis, et il se forme un dérivé métallique $C^8H^5Az^2O^2Na + C^2H^5.OH$ qui, traité par l'iodure de méthyle, donne un corps fusible à 147° constituant un dérivé méthylé correspondant. En chauffant directement à 100° un mélange de benzylène-urée, d'iodure de méthyle (2 mol.) et de soude alcoolique, on obtient de même un dérivé diméthylé, fusible à 151°.

Ces dérivés méthylés peuvent encore être obtenus par synthèse directe. L'o.-amido-méthylamidobenzamide $C^6H^4<{CO.AzH^2 \atop AzH.CH^3}$, chauffée avec de l'urée, donne le corps fusible à 147°, tandis que l'o.-amido-benzométhylamide $C^6H^4<{COAzHCH^3 \atop AzH^2}$, soumise à l'action de l'urée, fournit un isomère qui fond à 234°. Il convient donc de les représenter par les formules :

$$C^6H^4\Big\langle{CO—AzCH^3 \atop AzH-CO}$$

Dérivé fusible à 234° (γ).

$$C^6H^4\Big\langle{CO——AzH \atop AzCH^3-CO}$$

Dérivé fusible à 147° (α).

Ces deux dérivés se dissolvent dans les alcalis et donnent ensuite, avec l'iodure de méthyle, le même dérivé diméthylé déjà cité.

La benzoylène-urée, chauffée avec deux molécules de perchlorure de phosphore à 150°, donne naissance à un corps de formule $C^8H^4Az^2Cl^2$, fusible à 115°, et que l'on doit considérer comme une βδ-*dichloroquinazoline* (phénomiazine d'après la nomenclature de O. Widman) $C^6H^4\Big\langle{CCl-Az \atop Az-CCl}$. En présence d'humidité, ce corps se transforme en benzoylène-urée, surtout s'il n'est pas absolument pur.

La γ-méthylbenzoylène-urée fournit le même corps quand on la chauffe avec du perchlorure de phosphore ; il se dégage alors du chlorure de méthyle.

La β.δ.-dichloroquinazoline échange facilement ses atomes de chlore contre des groupements méthoxyle quand on la traite par le méthylate de sodium. Le corps ainsi obtenu, isomère de la diméthylbenzoylène-urée, fond à 66° et est très soluble dans l'alcool.

L'ébullition prolongée avec l'eau le transforme en isomère.

O. S. P.

Action du soufre sur quelques amines primaires aromatiques ; R. ANSCHÜTZ et G. SCHULTZ (*D. ch. G.*, t. **26**, p. 580). — Les auteurs ont étudié l'action du soufre à haute température sur les amines aromatiques. Vers 200° et au delà, il se forme, au lieu d'une thiobase, un dérivé dans lequel l'hydrogène enlevé sous forme de H^2S provient du noyau et des groupements amidogènes à la fois et qui contient en général 4H de moins que la thiobase correspondante.

La toluidine donne ainsi une base $C^{14}H^{12}Az^2S$, fusible à 191°, et qui donne avec l'anhydride acétique un dérivé monoacétylé, fusible à 225°. Cette base vient du reste d'être obtenue de la même façon par Gattermann, et c'est là ce qui a décidé la publication du mémoire.

Avec l'amido m.-xylène, si l'on ne chauffe pas au delà de 200°, il se forme une base $C^{16}H^{16}Az^2S$, soluble dans l'alcool et dont le sulfonate de sodium est incolore. Au delà de 200° et avec un excès de soufre, on obtient un produit insoluble dans l'alcool dont le sulfonate de sodium, coloré en jaune, teint directement le coton.

La première base fond à 107° et bout sous une pression de 13 à 14 millimètres à 282-284°. Elle fournit aussi un dérivé monoacétylé fusible à 270°, et donne, avec le brome en solution chloroformique, un produit d'addition $C^{16}H^{16}Az^2SBr^2 + CHCl^3$ qui perd son chloroforme vers 100° et se décompose à une température plus élevée sans fondre.

La p.-xylidine donne de même un dérivé isomère du précédent, fusible à 144°, et qui se comporte de même avec l'anhydride acétique et le brome. Le dérivé acétylé fond à 212°.

La pseudocumidine donne ainsi un corps $C^{18}H^{20}Az^2S$ fusible à 183°.

O. S. P.

Sur les acides hydrazine-sulfonés et les combinaisons triazoïques ; H. LIMPRICHT (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3409). — L'acide *phénylhydrazine-m.-sulfoné* s'obtient en ré-

duisant, par le chlorure stanneux à froid, le dérivé diazoïque de l'acide m.-amidophénylsulfoné. On le purifie par cristallisation dans l'eau chaude, et il cristallise alors avec deux molécules d'eau $C^6H^4Az^2H^3SO^3H + 2H^2O$. Il se combine à l'aldéhyde benzoïque en donnant le corps $C^6H^4<^{Az^2H=CH.C^6H^5}_{SO^3H} + 2H^2O$, qui ne se décompose qu'à haute température. Par l'action de l'acide nitreux en solution alcoolique, il se transforme en acide *m.-triazo-phénylsulfoné* $C^6H^4<^{SO^3H}_{Az^3}$. Il semble se former d'abord le dérivé nitrosé $C^6H^4<^{SO^3H}_{Az(AzO)AzH^2}$, qui se décompose très rapidement.

Par l'action de la chlorhydrine sulfurique, il donne l'acide *phénylhydrazinedisulfoné*, que l'on obtient plus facilement en partant du dérivé amidé correspondant. Il est soluble dans l'eau et l'alcool et se décompose vers 120°.

L'auteur a aussi étudié les dérivés triazoïques correspondants aux acides nitro-sulfonés.

Le *triazonitrophényl-sulfonate de potassium* $C^6H^3\begin{cases}Az^3\\AzO^2\\SO^3K\end{cases}$, obtenu de même, cristallise en lamelles brunes, solubles dans l'eau chaude et se décomposant violemment vers 130°.

En traitant de même le chlorhydrate de l'acide hydrazine-amidophénylsulfoné, on obtient l'acide diazotriazophénylsulfoné $C^6H^3\begin{cases}Az^3\\Az\text{-}Az\\SO^3\end{cases}$, corps très détonant, qui se décompose violemment, même quand on le chauffe avec de l'eau.

L'auteur a enfin préparé un certain nombre de combinaisons triazoïques d'après le procédé de Griess (*Bull.*, t. **48**, p. 411), notamment l'acide m.-triazobenzinesulfoné, les acides o.-triazo-p. toluènesulfoné et p.-triazo-o-toluènesulfoné, les acides triazo-dibromobenzinesulfoné, triazobenzine-disulfoné. Tous ces corps se décomposent violemment par la chaleur et quelques-uns n'existent qu'à l'état de sels. O. S. P.

Sur l'acide hydrodiphtallactonique et l'hydrodiphtalyle; E. HASSELBACH (*Lieb. Ann.*, t. **243**, p. 249). — Dans la réduction de l'anhydride phtalique par le zinc et l'acide acétique, on obtient, comme l'a montré Wislicenus (*Bull.*, t. **45**, p. 43), en même temps que du diphtalyle, ses produits d'hydrogé-

nation, l'acide hydrodiphtallactonique et l'hydrodiphtalyle, qui ont pour formules :

$$\begin{array}{ccc}
C^6H^4\langle{}^{CO}_{C}\rangle O & C^6H^4\langle{}^{CO}_{CH}\rangle O & C^6H^4\langle{}^{CO^2H}_{CH^2} \\
\| & | & | \\
C^6H^4\langle{}^{C}_{CO}\rangle O & C^6H^4\langle{}^{CH}_{CO}\rangle O & C^6H^4\langle{}^{CH}_{CO}\rangle O
\end{array}$$

Diphtalyle. — Hydrodiphtalyle. — Acide hydro-diphtallactonique.

L'acide hydrodiphtallactonique est transformé par l'acide iodhydrique en acide dibenzyldiorthocarbonique, fusible à 186°, et par la potasse en acide hydroxydiphtalylique peu stable et qui, déjà à 120°, perd de l'eau pour donner la lactone primitive.

Chauffé avec du cyanure de potassium, il fournit, après saponification, du nitrite formé non par l'acide

$$CO^2HC^6H^4CH^2(CO^2H)C^6H^4CO^2H,$$

mais l'acide *stilbène-diorthocarbonique* $(CO^2H.C^6H^4.CH)^2$ fusible à 263°. Son éther éthylique fond à 89°. L'acide iodhydrique le transforme en acide dibenzyldiorthocarbonique.

Quand on le chauffe au delà de son point de fusion, il se transforme en son isomère, l'acide hydrodiphtallactonique.

L'hydrodiphtalyle, obtenu avec un très faible rendement dans la réduction de l'anhydride phtalique (au plus 1,6 0/0), fond à 250° et non à 228°, comme l'avait annoncé Wislicenus.

La potasse le transforme en acide *dioxydibenzyldiorthocarbonique* $(CO^2HC^6H^4CHOH)^2$ que l'on ne peut isoler de ses sels, car il perd de l'eau en donnant, sans doute, l'acide déhydrodioxydibenzyldiorthocarbonique $(CO^2HC^6H^4CH)^2O$ quand on y ajoute de l'acide acétique, tandis qu'avec l'acide chlorhydrique, il se fait de l'hydrodiphtalyle.

En réduisant le diphtalyle par le zinc et la potasse, il se fait non seulement de l'acide hydrodiphtallactonique, mais aussi de l'hydrodiphtalyle. O. S. P.

Le Gerant : G. MASSON.

Paris. — Soc. d'Imp. Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 32.8.89.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 113. — Recherches sur les anisols chlorés; par M. L. HUGOUNENQ.

On connaissait avant ces recherches trois dérivés chlorés de l'anisol, deux dérivés monochlorés (ortho et para) (1), le dérivé pentachloré (2), préparé, mais non étudié par Weber et Wolf.

L'action du chlore sur l'anisol fournit les dérivés intermédiaires.

I. *Anisol dichloré*. — L'anisol s'unit au chlore avec dégagement de chaleur et en se colorant légèrement en rose. Si la réaction a lieu dans un flacon entouré d'eau froide et placé dans l'obscurité, on peut obtenir le dichloranisol en dirigeant dans 432 grammes (quatre molécules) de produit, par exemple, un courant lent de chlore, jusqu'à ce que le poids de la masse atteigne 680 grammes.

Le liquide est lavé à l'eau alcaline et distillé ensuite en présence de la potasse dans un courant de vapeur d'eau surchauffée à 180°. Ce traitement a pour but d'enlever une substance qui résiste à l'action des alcalis à froid et se décompose à la distillation en dégageant abondamment de l'acide chlorhydrique même sous pression réduite. Le produit liquide et parfaitement incolore qui a été entraîné par la vapeur d'eau est alors séché et soumis à la distillation fractionnée : on recueille, après plusieurs fractionnements, ce qui passe entre 230 et 237°,5. En continuant à fractionner on n'obtiendrait pas une séparation plus complète, même en opérant dans le vide.

Le liquide ainsi obtenu est légèrement sirupeux, il n'est pas pur et l'analyse y décèle la présence d'une petite quantité d'anisol trichloré.

Le produit d'une opération est resté en surfusion pendant un an

(1) Fischli, *Berichte*, t. **11**, p. 1463. — Beilstein et Kurbatow, *Annalen der Ch. und Ph.*, t. **176**, p. 30.

(2) Weber et Wolf, *Berichte*, t. **18**, p. 335.

malgré les tentatives réitérées qui ont été faites pour provoquer sa solidification, soit dans le chlorure de méthyle, soit dans le mélange de neige et de chlorure de calcium.

Un échantillon exposé au froid pendant une nuit d'hiver a cristallisé; les cristaux obtenus ont servi à ensemencer la masse qui s'est prise en aiguilles feutrées, facilement séparables d'une certaine quantité de liquide interposé, formé d'anisol trichloré, peut-être mêlé d'un anisol dichloré isomérique. La masse solide, essorée à basse température, est comprimée, puis recristallisée dans l'alcool à 90° vers 0°. On obtient de belles aiguilles fusibles à 27-28° quand elles sont parfaitement pures; car souillé d'une petite quantité de trichloranisol qui fond lui-même à 60°, l'anisol dichloré fond vers 16°.

L'alcool-mère de ces cristallisations laisse déposer un liquide sirupeux qui, après dessiccation et exposition au froid pendant plusieurs jours, abandonne de gros prismes d'anisol dichloré, que M. Morel, chef des travaux à la Faculté des sciences de Lyon, a bien voulu examiner.

« Ces cristaux appartiennent au système orthorhombique, ils présentent habituellement les faces p, m, a^1; la face g^1 se reconnaît encore assez souvent ainsi que la face h^1 et une face e dont la position exacte n'a pas été déterminée, mais ces deux dernières faces sont relativement rares, surtout la face e.

La mesure des angles a donné les résultats suivants :

	Mesurés.	Calculés.
$m : m$	= 113°30′	»
$p : a^1$	= 141°25′	»
$p : m$	= 90°5′	90°
$g^1 : m$	= 123°30′	123°25′
$a^1 : m$	= 120°30′	120°39′
$g^1 : h^1$	= 89°48′	90°

Les valeurs des axes sont :

$$a : b : c = 0,6556 : 1,0000 : 0,5231.$$

Soumis à l'analyse, ce corps a donné les résultats suivants :

I. 0gr,7365 de matière ont donné 1gr,1869 de chlorure d'argent.
II. 0gr,4720 de matière ont donné 0gr,7600 de chlorure d'argent.
III. 0gr,2726 de matière ont donné 0gr,0859 d'eau et 0gr,4723 d'acide carbonique.
IV. 0gr,2235 de matière ont donné 0gr,0717 d'eau et 0gr,3887 d'acide carbonique.

Soit en centièmes :

	Trouvé.				Calculé pour $C^6H^3Cl^2.OCH^3$.
	I.	II.	III.	IV.	
C...........	»	»	47.25	47.43	47.45
H...........	»	»	3.50	3.56	3.39
Cl..........	39.85	39.81	»	»	40.11

L'anisol dichloré bout sans s'altérer à 232-233°, sous la pression de 743^{mm},45 (corr.), le thermomètre plongeant entièrement dans la vapeur. Sous la pression de 1 centimètre de mercure, il bout à 125°. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme.

La densité de vapeur de l'anisol dichloré a été déterminée avec l'appareil de V. Meyer dans la diphénylamine à 310°.

I.	II.	III.
$P = 0^{gr},1672$	$P = 0^{gr},1778$	$P = 0^{gr},1601$
$H = 748^{mm},38$ (corr.)	$H = 747^{mm},07$	$H = 752^{mm},7$
$t^o = 11^o$	$t^o = 14^o$	$t^o = 13^o$
$h = 9^{mm},7$	$h = 11^{mm},9$	$h = 11^{mm},1$
$V = 19^{cc},8$	$V = 21^{cc},6$	$V = 20^{cc},6$

	Trouvé.			Calculé pour $C^6H^3Cl^2OCH^3$.
	I.	II.	III.	
Densité.............	6.9	6.9	6.4	6.1

Le dichloranisol qui a bouilli pendant quelques minutes avec une solution alcoolique de soude pure est partiellement décomposé par l'alcali qui lui enlève du chlore.

L'acide sulfurique ordinaire n'attaque l'anisol dichloré qu'à une température assez élevée, vers 250° ; la masse noircit, l'anisol paraît être saponifié avec formation d'acides phénolsulfureux que le perchlorure de fer colore en violet.

L'acide iodhydrique de 1,7 de densité attaque l'anisol dichloré ; au bout de six heures de chauffe à 145° en vase clos, on obtient un liquide fortement coloré que surnage une couche huileuse présentant l'odeur alliacée de l'iodure de méthyle ; l'addition de potasse caustique décolore la liqueur qui devient limpide, sauf une très petite quantité de substance cristallisée en aiguilles jaunâtres, dont l'étude n'a pas été poursuivie.

La solution potassique filtrée se trouble par l'addition d'un excès d'acide chlorhydrique; si on épuise ce liquide acide par du chloro-

forme, celui-ci en s'évaporant abandonne un résidu sirupeux fortement coloré par de l'iode libre : par simple exposition à l'air, l'iode disparaît, et des cristaux incolores se séparent ; après dessiccation, il a été possible de les identifier par leur point de fusion 43° avec le dichlorophénol ordinaire $C^6H^3Cl^2OH(OH,Cl,Cl=1.2.4)$, ce qui permet d'assigner à l'anisol dichloré obtenu la formule de constitution $C^6H^3Cl^2.O.CH^3(O.CH^3 : Cl : Cl=1.2.4)$. Si la température dépasse 150°, l'attaque est plus profonde : de l'iode mis en liberté se substitue à l'hydrogène du phénol et on obtient des phénols chloro-iodés.

L'acide chlorhydrique concentré ne saponifie le dichloranisol qu'à température élevée, vers 180°.

Dichloronitroanisol. — Le dichloranisol se dissout facilement dans l'acide azotique fumant avec une coloration brune qui disparaît par agitation du mélange. En portant petit à petit 30 grammes d'anisol dichloré dans 150 grammes d'acide fumant, refroidi à 0°, puis jetant la masse dans l'eau, on obtient une huile dense qui gagne le fond ; en lavant cette huile à l'eau froide et mieux encore à l'eau glacée, on la voit se prendre en une masse qui, desséchée et reprise par l'alcool bouillant, se sépare à froid sous forme d'aiguilles nacrées très légèrement colorées en jaune-verdâtre fondant à 43°,5. L'analyse assigne à ce corps la composition d'un anisol dichloré mononitré.

II. *Anisol trichloré.* — La préparation de ce dérivé est beaucoup plus facile que celle du précédent. Il suffit de diriger dans de l'anisol placé dans un ballon entouré d'eau froide du chlore jusqu'à prise en masse. On peut aussi recueillir l'acide chlorhydrique qui se dégage dans une fiole tarée et arrêter l'opération quand l'eau de la fiole a gagné en poids une quantité d'acide chlorhydrique égale à celle de l'anisol employé.

Le produit, lavé à l'eau alcaline et séché, est essoré et repris par l'alcool bouillant; par refroidissement il se dépose de magnifiques aiguilles qui, après deux ou trois cristallisations, sont parfaitement pures. Il a été impossible en variant les conditions de la cristallisation d'obtenir des cristaux mesurables.

L'analyse a donné les résultats suivants :

I. 0gr,4059 de matière ont donné 0gr,8202 de chlorure d'argent.
II. 0gr,4203 de matière ont donné 0gr,8575 de chlorure d'argent.
III. 8gr,3401 de matière ont donné 0gr,6883 de chlorure d'argent.
IV. 0gr,5094 de matière ont donné 0gr,1141 d'H^2O et 0gr,7347 de CO^2.
V. 0gr,2448 de matière ont donné 0gr,0591 d'eau et 0gr,3543 de CO^2.

Ce qui exprime en centièmes :

	Trouvé.					Calculé
	I.	II.	III.	IV.	V.	pour $C^6H^2OCl^3CH^3$.
C.......	»	»	»	39.33	39.47	39.71
H......	»	»	»	2.48	2.68	2.36
Cl......	49.98	50.04	50.35	»	»	50.35

L'anisol trichloré fond à 60°,5, il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone; à la température ordinaire il se sublime lentement, il bout à 240° sous la pression de 738^{mm},2 (corr.), le thermomètre plongeant dans la vapeur : en bouillant il s'altère légèrement et dégage de l'acide chlorhydrique.

La densité de vapeur a été déterminée à l'aide de l'appareil de V. Meyer, dans la vapeur de diphénylamine à 310°.

$$P = 0^{gr},1544$$
$$H = 747^{mm} \text{ (corr.)}$$
$$t^o = 15^o$$
$$V = 17^{cc},6$$

d'où :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^2Cl^3O.CH^3$.
Densité........................	7.3	7.3

La soude pure en solution alcoolique à l'ébullition n'attaque pas le trichloranisol; l'acide sulfurique à 66° ne le dissout qu'à chaud; l'acide chlorhydrique concentré n'agit qu'en tube scellé et à 180°, il le transforme en phénol trichloré ordinaire.

La saponification est plus facile en chauffant 6 heures à 140-150° en vase clos l'anisol trichloré avec un excès d'acide iodhydrique de 1,7 de densité. Le liquide brun, dissous dans la potasse, est précipité après filtration par l'acide chlorhydrique : le précipité obtenu, lavé, séché et sublimé présente toutes les propriétés du trichlorophénol ordinaire et fond à 66° (point de fusion du trichlorophénol 67 à 68°).

Comme le trichlorophénol est de formule :

$$C^6H^2Cl^3OH(OH : Cl : Cl : Cl = 1.2.4.6),$$

il s'ensuit que la formule de l'anisol correspondant doit être

$$C^6H^2Cl^3.O.CH^3(O.CH^3 : Cl : Cl : Cl = 1.2.4.6).$$

Si on verse sur de l'anisol trichloré un mélange d'acide sulfurique ordinaire et d'acide azotique fumant et qu'on abandonne le tout

pendant huit jours à la température ordinaire, il se forme à la surface du liquide une huile colorée en jaune orangé, qu'on verse dans l'eau froide et qu'on lave à l'eau alcaline; elle se prend en une masse qui cristallise dans l'alcool fort en longues aiguilles nacrées, d'un blanc jaunâtre, fusibles à 48°,5, restant facilement en surfusion.

Le rendement est de 40 0/0 environ.

L'analyse de ce corps montre que c'est un trichloronitroanisol dont la constitution est nécessairement représentée par la formule

$$C^6HCl^3(AzO^2).O.CH^3(OCH^3 : Cl : Cl : Cl : AzO^2 = 1.2.4.6.3).$$

Si on fait agir l'acide sulfonitrique sur l'anisol trichloré pendant 3 heures à la température 70-75°, on obtient une masse fortement colorée en rouge qui, versée dans un grand excès d'eau glacée, se prend en masse butyreuse. L'alcool froid enlève à cette substance une petite quantité d'huile jaune, qui parait être une quinone chlorée ; le résidu sec, repris par l'alcool chaud, recristallise par refroidissement en prismes mesurables, fusibles à 90-91°, qui ont donné à l'analyse des résultats concordants avec ceux qu'exige le trichlorodinitroanisol

$$C^6Cl^3(AzO^2)^2OCH^3(OCH^3 : Cl : Cl : Cl : AzO^2 : AzO^2 = 1.2.4.6.3.5).$$

III. *Anisol tétrachloré.* — Le chlore réagit énergiquement sur l'anisol jusqu'à formation du tétrachloranisol; puis l'attaque se ralentit, et il faut, pour obtenir les termes supérieurs, faire passer un grand excès de chlore. De plus, pour maintenir la masse à l'état liquide, on chauffe à 60° en présence de 5 à 6 centièmes d'iode. Si on opère sur 108 grammes d'anisol, on arrête le courant de chlore quand le produit a augmenté de 175 grammes environ. On verse dans l'eau, on lave à l'eau alcaline et on reprend par l'alcool chaud. Par refroidissement on voit se séparer deux corps : en premier lieu, des aiguilles dures, assez longues, bien distinctes qui, après plusieurs cristallisations, fondent à 108°, c'est de l'anisol pentachloré; puis un magma cristallin formé de fines aiguilles entrelacées qui constituent la majeure partie du produit (80 0/0 environ) : ce corps ne cristallise jamais qu'en fines aiguilles; par sublimation, on obtient des aiguilles un peu plus longues, parfaitement blanches, qui ont donné à l'analyse les résultats suivants :

I. 0gr,3505 de matière ont donné 0gr,8227 de chlorure d'argent.
II. 0gr,2656 de matière ont donné 0gr,6221 de chlorure d'argent.
III. 0gr,1839 de matière ont donné 0gr,4298 de chlorure d'argent.
IV. 0gr,2811 de matière ont donné 0gr,3513 de CO^2 et 0gr,0513 d'eau.
V. 0gr,3531 de matière ont donné 0gr,4435 de CO^2 et 0gr,0592 d'eau.

	Trouvé.					Calculé pour $C^6HCl^4.O.CH^3$.
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C......	»	»	»	34.08	34.25	34.14
H......	»	»	»	2.02	1.86	1.62
Cl.....	57.91	57.91	57.79	»	»	57.72

L'anisol tétrachloré est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone. Il bout à 278° sous la pression de 745mm,85 (corr.), le thermomètre plongeant entièrement dans la vapeur. En bouillant, il se décompose énergiquement et dégage de l'acide chlorhydrique. En opérant rapidement on a pu déterminer sa densité de vapeur dans la diphénylamine à 310°.

$P = 0^{gr},1004$
$t^o = 12^o$
$H = 752^{mm},5$ (corr.)
$h = 10^{mm},4$
$V = 10^{cc},8$

d'où :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6HCl^4O.CH^3$.
Densité...........................	8.3	8.5

L'anisol tétrachloré est attaqué par la soude alcoolique ; le produit de la réaction, débarrassé d'alcool et acidifié par l'acide azotique, précipite abondamment le nitrate d'argent.

L'acide sulfurique à 66° n'attaque pas le tétrachloranisol.

En vase clos l'acide chlorhydrique n'agit qu'au delà de 175°.

L'acide iodhydrique, de 1,7 de densité, est sans action sur lui jusque vers 130°. Entre 130 et 150° il saponifie l'anisol tétrachloré et donne un phénol chloré nouveau, le phénol tétrachloré normal C^6HCl^4OH. Ce corps est le seul terme qui manquait encore à la série des dérivés chlorés du phénol ; son étude fera l'objet d'une nouvelle note ; au delà de 150° l'iode se substitue à son tour et donne des produits chloro-iodés.

IV. *Anisol pentachloré.* — On a vu plus haut que ce corps, obtenu en même temps que le terme inférieur, se séparait de lui par cristallisation dans l'alcool fort, qui à froid le dissout beaucoup moins que le tétrachloranisol.

L'anisol pentachloré cristallise en longues aiguilles dures, fusibles à 107-108°, insolubles dans l'eau, assez peu solubles à froid dans l'alcool, assez facilement solubles dans l'éther, la ben-

zine, le chloroforme, le sulfure de carbone et l'alcool bouillant.

I. $0^{gr},2482$ de matière ont donné $0^{gr},6331$ de chlorure d'argent.
II. $0^{gr},6063$ de matière ont donné $1^{gr},5461$ de chlorure d'argent.
III. $0^{gr},3750$ de matière ont donné $0^{gr},4101$ de CO^2 et $0^{gr},0398$ d'eau.

Soit en centièmes :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Trouvé. III.	Calculé pour $C^6Cl^5OCH^3$.
C............	»	»	1.17	1.06
H............	»	»	29.82	29.94
Cl............	93.07	63.05	»	63.27

L'anisol pentachloré bout vers 289° sous la pression de $745^{mm},45$, le thermomètre plongeant dans la vapeur; le liquide se décompose et il se dégage de l'acide chlorhydrique.

A 310° dans la vapeur de diphénylamine, l'anisol pentachloré ne se volatilise pas assez vite pour qu'il soit possible de déterminer sa densité de vapeur; dans la vapeur de mercure à 360° la décomposition est trop rapide.

L'acide iodhydrique ($d = 1,7$), chauffé en tube scellé à 150° pendant 6 heures avec l'anisol pentachloré, le saponifie et donne le phénol pentachloré connu, fusible à 186°. Ce sont des aiguilles légèrement colorées, de saveur caustique, provoquant l'éternuement.

I. $0^{gr},2639$ de matière ont donné $0^{gr},7090$ de chlorure d'argent.

	Trouvé.	Calculé pour C^6Cl^5OH.
Cl............................	66.43	66.60

L'anisol pentachloré n'est que très faiblement décomposé par une solution alcoolique de soude à l'ébullition; c'est à peine si l'azotate d'argent donne après plusieurs minutes d'ébullition un trouble perceptible.

N° 114. — Traitement chimique des maladies cryptogamiques de la vigne; par M. H. JOULIE.

Parmi les ennemis de nos vignes, les cryptogames parasites jouent un rôle des plus importants. Après l'oïdium, la plus anciennement connue de ces néfastes moisissures, nous avons eu à lutter successivement ou simultanément contre l'anthracnose, le mildiou, le black-root, etc.

L'oïdium a été heureusement combattu par l'emploi du soufre répandu en poudre sur la vigne en pleine végétation.

L'anthracnose cède à l'emploi du sulfate de fer, et on sait par les travaux de MM. Gayon et Millardet que le mildiou est efficacement combattu par les sels de cuivre en dissolutions très faibles.

M. Prilleux nous a appris que la vigne est également préservée du black-root par les sels de cuivre, pourvu qu'ils soient appliqués préventivement.

Beaucoup de formules ont été successivement indiquées pour la préparation de ces divers remèdes, mais toutes jusqu'ici, présentent dans la pratique des inconvénients qui empêchent fréquemment les viticulteurs d'y recourir ou les poussent à adopter des modifications plus ou moins heureuses et dont les résultats ne sont pas toujours aussi satisfaisants qu'on se croyait en droit d'espérer.

C'est pourquoi il nous a paru utile de ramener toutes ces formules à des types peu nombreux et présentant une grande facilité d'emploi, afin que personne ne soit plus tenté de reculer devant les difficultés ou les incertitudes des traitements qui doivent ramener la sécurité dans les opérations viticoles.

I. *Traitement du mildiou* (*Péronospora Viticola*). — Le mildiou étant le plus répandu et le plus dangereux des ennemis cryptogamiques de la vigne, nous commençons par résumer les observations qui ont permis d'arriver à un traitement rationnel.

1° Le mildiou se reproduit au moyen de spores, semences microscopiques que le vent transporte à l'état de poussières invisibles à l'œil nu et qui germent avec la plus grande facilité à la surface des feuilles de la vigne, pour peu que l'humidité de l'atmosphère soit suffisante, et encore mieux lorsqu'elles trouvent les feuilles mouillées par l'eau de la rosée ou de la pluie.

2° La germination de ces spores a pour résultat la formation de filaments (mycéliums) qui s'implantent dans les feuilles de la vigne et se nourrissent de leur substance. Ces filaments, qui se développent et se multiplient à la manière des racines, envahissent toute l'épaisseur de la feuille et finissent par en sortir par la face inféférieure et y produire leurs fructifications, si bien que cette face inférieure se montre recouverte d'un réseau ayant quelque ressemblance avec une toile d'araignée. Les fructifications qui naissent à la surface de ces filaments reproduisent d'innombrables spores que le vent emporte et qui vont germer sur d'autres feuilles et propager la maladie.

3° La feuille qui a été le siège de cette évolution, d'ailleurs très rapide, ne tarde pas à jaunir, à se dessécher et à tomber, si bien qu'en très peu de temps la vigne envahie se trouve privée de ses feuilles et ne peut plus ni développer ni murir son fruit. De

là, l'absence de récolte, si la vigne est attaquée de bonne heure, ou une récolte diminuée et de mauvaise qualité, si l'invasion a été tardive.

4° Les feuilles sont d'autant plus facilement pénétrées par les filaments du mildiou qu'elles sont plus jeunes et, par conséquent, plus humides et plus tendres. Aussi est-ce toujours par les dernières feuilles produites, par celles des sommités, que commence l'invasion. Mais si aucun traitement n'a été fait, elle gagne peu à peu les feuilles les plus anciennes et les plus dures. Les fruits, au contraire, ne sont envahis par le mildiou que pendant leur jeunesse, alors que leur épiderme est encore très tendre. Plus tard, ils résistent parfaitement. Aussi voit-on des souches complètement dépouillées de leurs feuilles rester couvertes de raisins plus ou moins avancés qui se rident et cessent de s'accroître faute de la nourriture que devaient leur donner les feuilles, mais persistent et ne présentent aucune trace de maladie.

5° Le contraire peut aussi se produire sur des ceps traités préventivement avant l'apparition du fruit.

Les feuilles les plus anciennes qui ont reçu le traitement se trouvent préservées, mais les feuilles des sommités, ainsi que les raisins nés après l'opération, sont détruits par le parasite, qui y trouve un terrain favorable à son développement. Les grains de raisin se dessèchent et restent attachés à la grappe comme des grains avortés.

6° Il a été établi par les travaux de M. Millardet que la moindre trace d'un sel de cuivre contenu dans l'eau qui humecte les spores du mildiou s'oppose à leur germination. Il suffit donc de recouvrir les feuilles d'une dissolution cuprique très faible pour les préserver des attaques du mildiou.

Mais lorsque les spores ont germé à leur surface, lorsque le mycélium a pénétré sous l'épiderme, les sels de cuivre sont impuissants à en arrêter le développement. La feuille contaminée est fatalement perdue, quel que soit le traitement qu'on lui fasse subir.

Il suit de là que le traitement par les sels de cuivre doit nécessairement être préventif et doit être réitéré un certain nombre de fois pendant la saison, afin de préserver les jeunes feuilles qui n'existaient pas encore lors des traitements précédents.

7° Les sels de cuivre sont absorbés et retenus par les feuilles de la vigne lorsque leur dissolution a séjourné à leur surface un temps suffisant pour permettre à cette absorption de s'opérer. L'organe ainsi pénétré de cuivre est définivement préservé pour toute la saison. Mais s'il survient une pluie immédiatement après un trai-

tement, les feuilles pourront être lavées suffisamment pour que le sel de cuivre soit complètement entraîné, et alors le traitement pourra être complètement inefficace. Il s'ensuit naturellement que pendant les années pluvieuses, les traitements doivent être réitérés beaucoup plus fréquemment que pendant les années sèches.

Les formules. — La première formule qui ait été employée pour l'application des sels de cuivre au traitement de la vigne a été celle de la bouillie bordelaise, qui consistait en une dissolution de 8 kilogrammes de sulfate de cuivre dans 100 litres d'eau, à laquelle on ajoutait 20 kilogrammes de chaux éteinte.

Cette bouillie, assez épaisse, était répandue sur la vigne à l'aide d'un balai faisant l'office de goupillon, de manière à ce que chaque feuille en reçut quelques gouttes. La bouillie se desséchant à la surface des feuilles y adhère suffisamment pour que l'eau de la pluie ne puisse l'entraîner facilement et devient une source de sel de cuivre que l'eau dissout lentement et entraîne à la surface de toute la feuille, et même des feuilles inférieures qui peuvent n'en avoir pas reçu pendant le traitement, de telle sorte que la vigne se trouve entièrement préservée.

On peut se demander comment peut se faire la dissolution du cuivre contenu dans la bouillie, car, pendant sa préparation, le sulfate de cuivre a été transformé par la chaux en sulfate de chaux et oxyde de cuivre ($CuO.SO^3 + CaO = CaO.SO^3 + CuO$) qui est décrit dans tous les traités de chimie comme étant parfaitememt insoluble dans l'eau.

Mais l'eau de la pluie n'est pas de l'eau pure. Elle contient de l'acide carbonique qui transforme l'oxyde de cuivre en sous-carbonate hydraté, qui se dissout suffisamment dans l'eau carbonique pour s'opposer à la germination des spores du mildiou.

L'eau de la pluie et de la rosée contiennent d'ailleurs du bicarbonate d'ammoniaque qui vient encore augmenter la solubilité du sous-carbonate de cuivre. C'est donc en fin de compte par le sous-carbonate de cuivre dissous par les eaux météoriques qu'agit la bouillie bordelaise, qui a donné d'ailleurs d'excellents résultats.

Cette bouillie toutefois, telle que nous venons de la décrire, présente quelques inconvénients :

1° Elle revient à un prix élevé à cause de sa concentration et à cause de la quantité qu'il faut en employer pour en traiter un hectare de vigne.

2° Son application est lente et par conséquent dispendieuse, vu l'impossibilité de la répandre au moyen des pulvérisateurs mécaniques qui donnent une grande célérité à l'opération, mais ne

peuvent répandre que des liquides parfaits ou, tout au moins, des bouillies très liquides et d'une grande finesse.

On a donc cherché à la modifier :

1° En réduisant la proportion de sulfate de cuivre pour réaliser une économie sur ce sel ;

2° En réduisant la proportion de chaux pour rendre l'épandage plus facile, la bouillie devenant moins épaisse.

De nombreuses expériences ont établi que la quantité de sulfate de cuivre pouvait être abaissée de 8 0/0 à 2 et même à 1 0/0, sans que le traitement cesse d'être efficace. Il est donc possible de réaliser une économie des sept huitièmes de la valeur du sulfate de cuivre à employer.

Quant à la chaux, on a d'abord essayé de la supprimer en se bornant à répandre sur les feuilles une simple dissolution de sulfate de cuivre. Mais alors on a constaté une action fâcheuse de ce sel sur l'épiderme des feuilles qui présentaient des taches de brûlure ; d'où la nécessité de décomposer le sulfate de cuivre avant son emploi, de manière à faire disparaître sa causticité.

Cette nécessité reconnue a donné lieu à deux séries de formules se rattachant aux deux points de vue suivants :

1° Bouillies contenant de l'oxyde de cuivre précipité à divers états;

2° Recherche d'une formule liquide dans laquelle l'oxyde de cuivre soit en dissolution, mais dont le dissolvant ne puisse avoir aucune influence nuisible sur les organes de la vigne.

Bouillies. — Pour les bouillies, on a proposé :

1° De réduire la chaux au minimum, c'est-à-dire à la quantité strictement nécessaire pour transformer tout le sulfate de cuivre en sulfate de chaux et oxyde de cuivre. En supposant la chaux parfaitement cuite et pure, il en faudrait, pour obtenir ce résultat, 222 grammes seulement par kilogramme de sulfate de cuivre. Mais, comme on ne peut jamais compter sur sa pureté absolue, il convient d'en employer de 300 à 350 grammes ;

2° De remplacer la chaux par du carbonate de soude qui transforme le sulfate de cuivre en sous-carbonate de cuivre et sulfate de soude parfaitement inoffensif pour la végétation (bouillie bourguignonne).

Ces deux bouillies ont donné de bons résultats, mais leur préparation n'est pas exempte de difficultés, au moins pour le personnel des fermes, qui est étranger aux manipulations chimiques.

La première doit être passée à un tamis très fin avant son emploi, si on veut éviter que l'orifice du pulvérisateur soit fréquemment bouché par les parties grossières de la chaux employée.

La seconde doit être préparée avec la quantité de carbonate de soude strictement nécessaire pour opérer la transformation. Si les produits étaient purs, il faudrait exactement 1[kil],138 de carbonate de soude cristallisé par kilogramme de sulfate de cuivre. Mais le carbonate de soude du commerce n'est jamais absolument pur, et dès lors il y a des incertitudes dans le dosage à employer. Or, si la quantité de carbonate réel est trop faible, il reste du sulfate de cuivre qui brûle les feuilles, et, si elle est trop forte, la bouillie contient un excès de carbonate de soude qui produit le même genre d'accident.

On éviterait ces inconvénients en substituant au carbonate de soude le bicarbonate employé en léger excès. Mais alors le prix de revient serait plus élevé.

Poudre et bouillie cuprique. — Il est très facile d'obtenir les mêmes résultats en évitant tous les inconvénients signalés. Il suffit, pour cela, de remplacer la chaux ou le carbonate de soude par de la craie (carbonate de chaux, $CaO\ CO^2$).

Ce corps, dont la valeur est très faible, peut être intimement mélangé au sulfate de cuivre en passant au moulin les deux matières, et on obtient ainsi une poudre unique qui peut être mise entre les mains de tous les agriculteurs et permet d'obtenir une excellente bouillie avec la plus grande facilité, puisqu'il suffit de délayer cette poudre dans de l'eau chaude pour que la réaction se produise presque instantanément.

Elle se produit aussi dans l'eau froide, mais, pour qu'elle soit complète, il faut prolonger le contact pendant vingt-quatre heures, avec agitation fréquente.

Cette poudre, que nous nommons poudre cuprique et pour laquelle nous sommes breveté, contient la moitié de son poids de sulfate de cuivre. Elle permet, par conséquent, de préparer des bouillies à différents dosages, avec la plus grande facilité.

Pour avoir une bouillie à 1 0/0 de sulfate de cuivre, il suffira de prendre 2 kilogrammes de cette poudre. Ces 2 kilogrammes seront placés au fond d'un tonneau défoncé par un bout, dans lequel on ajoutera 10 litres d'eau bouillante et on agitera avec un bâton. Il se produira immédiatement une effervescence due à un dégagement d'acide carbonique, parce que la formation du sous-carbonate de cuivre met de l'acide carbonique en liberté (1).

(1) La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$2(CuO.SO^3) + 2(CaO.CO^2) = 2CuO.CO^2 + 2(CaO.SO^3) + CO^2.$$

On se demandera peut-être pourquoi il ne se fait pas simplement du sulfate

Lorsque cette effervescence aura cessé, on aura une bouillie épaisse, parfaitement homogène, qu'il suffira de délayer dans 90 litres d'eau pour avoir 100 litres de bouillie cuprique à 1 0/0 de sulfate de cuivre, et dans laquelle ce sel se trouvera transformé en sous-carbonate de cuivre accompagné de sulfate de chaux et du carbonate de chaux employé en excès, qui contribueront à maintenir le sel de cuivre fixé sur les feuilles.

Cette bouillie, très fine, se répand très facilement au moyen des pulvérisateurs, et répond parfaitement aux trois exigences du problème : économie, facilité de préparation et commodité d'emploi.

Si on désire préparer une bouillie plus forte (ce que nous ne croyons pas nécessaire), rien n'est plus facile. Il suffit de partir d'une quantité de poudre cuprique double de la quantité de sulfate de cuivre que l'on veut introduire dans 100 litres d'eau. On prendra, par conséquent, 4 kilogrammes de poudre cuprique pour faire de la bouillie à 2 0/0, 6 kilogrammes pour la faire à 3 0/0, et ainsi de suite.

Il est bien entendu que si on augmente la quantité de poudre, il faut en même temps augmenter proportionnellement la quantité d'eau bouillante employée pour faire la réaction. On en mettra, par conséquent, 20 litres pour 4 kilogrammes de poudre, 30 litres pour 6 kilogrammes, etc.

Mais, je le répète, ce n'est pas la concentration du remède qui en assure l'efficacité. Les bouillies à 1 0/0 sont donc suffisantes dans tous les cas, pourvu que l'application en soit faite préventivement et réitérée autant de fois que l'exige le développement progressif de la vigne et les apparitions et réapparitions de l'ennemi.

Eau céleste. — On a remarqué que le traitement par les bouillies donnait de meilleurs résultats que les traitements liquides dans les années humides, et nous en avons donné plus haut la raison.

Mais à l'inverse, dans les années sèches, ce sont les dissolutions parfaites qui réussissent le mieux, et cela se conçoit aisément. Dans les bouillies, le sous-carbonate de cuivre, insoluble par lui-

de chaux et du carbonate de cuivre suivant l'équation que voici :

$$CuO.SO^3 + CaO.CO^2 = CuO.CO^2 + CaO.SO^3.$$

C'est probablement ce qui se passe en premier lieu. Mais le carbonate de cuivre $CuO.CO^2$ n'étant pas stable à la température ordinaire, se décompose immédiatement en sous-carbonate de cuivre et acide carbonique qui se dégage :

$$2(CuO.CO^2) = 2CuO.CO^2 + CO^2.$$

même ne peut agir que par l'intervention fréquemment réitérée des eaux météoriques contenant de l'acide carbonique et du bicarbonate d'ammoniaque. Si la pluie fait défaut, le sel de cuivre reste sur la feuille sans pouvoir y pénétrer.

Si, au contraire, il est répandu en dissolution, il peut être mmédiatement absorbé sans le secours d'aucun dissolvant étranger. C'est pourquoi on s'est appliqué à rechercher des dissolvants pour l'épandage du sel de cuivre pendant les années sèches.

L'eau était évidemment indiquée. Mais nous avons dit déjà que la solution aqueuse de sulfate de cuivre ne pouvait être employée à cause de la causticité du sulfate qui laisse des taches de brûlure sur les feuilles et réduit ainsi leur surface utilement active.

Pour éviter cet inconvénient, on a conseillé l'eau céleste, qui n'est qu'une dissolution de sulfate de cuivre additionnée d'un excès d'ammoniaque (alcali volatil). L'ammoniaque décompose le sulfate de cuivre et le transforme en sulfate d'ammoniaque et oxyde de cuivre qui se dissout dans l'excès d'ammoniaque.

Répandue sur les feuilles, cette dissolution absorbe rapidement l'acide carbonique de l'air et forme du sous-carbonate de cuivre et du carbonate d'ammoniaque, qui maintient le sous-carbonate de cuivre en dissolution.

Mais il se produit en même temps du sulfate d'ammoniaque qui, en se concentrant sur les feuilles par suite de l'évaporation de l'eau dans laquelle il était dissous, produit des taches de brûlure comme le fait le sulfate de cuivre, si bien que l'eau céleste ainsi préparée présente à peu près les mêmes inconvénients que le sulfate de cuivre en simple dissolution aqueuse.

On a proposé pour y échapper :

1° L'ammoniure de cuivre préparé en faisant passer à plusieurs reprises de l'ammoniaque sur de la tournure de cuivre. Le cuivre absorbe l'oxygène de l'air et forme de l'oxyde de cuivre qui se dissout dans l'ammoniaque. C'est donc comme pour l'eau céleste ordinaire une dissolution ammoniacale d'oxyde de cuivre, mais ne contenant pas de sulfate d'ammoniaque;

2° De l'oxyde de cuivre précipité et lavé mis en dissolution dans l'ammoniaque, ce qui constitue un autre mode de préparation de l'ammoniure de cuivre;

3° Enfin, du sous-carbonate de cuivre précipité, lavé et mis en dissolution dans l'ammoniaque ou dans le carbonate d'ammoniaque.

Ces trois préparations reviennent à des prix trop élevés pour qu'il soit possible de les employer largement.

Poudre céleste. — Nous sommes arrivé au même résultat en 1887 en faisant un mélange de sulfate de cuivre, sulfate d'ammoniaque et carbonate de soude dans de telles proportions que le carbonate de soude se trouve exactement en quantité nécessaire pour transformer en sulfate de soude tout l'acide sulfurique, tant du sulfate de cuivre que du sulfate d'ammoniaque.

Ces produits, convenablement desséchés, peuvent être réunis en une poudre fine qui se conserve parfaitement tant qu'elle reste sèche. Nous avons pris en 1887 un brevet pour la préparation de cette poudre que nous avons désignée sous le nom de *Poudre céleste* parce qu'elle sert à préparer, dans les conditions suivantes, une eau céleste parfaitement inoffensive.

On en met $2^k,500$ au fond d'un tonneau défoncé par un bout, on verse dessus dix litres d'eau bouillante et on agite avec un bâton.

La poudre se dissout avec dégagement d'acide carbonique, et au bout de quelques instants, un quart d'heure au plus, on a un liquide bleu foncé auquel on ajoute quatre-vingt-dix litres d'eau pour faire cent litres d'eau céleste prête à employer. On peut aussi la préparer à l'eau froide, mais il faut alors plus de temps pour opérer la réaction.

Ce liquide contient du sous-carbonate de cuivre en dissolution dans l'eau à la faveur du carbonate d'ammoniaque et, de plus, du sulfate de soude, sel parfaitement neutre et inoffensif (1).

L'eau céleste ainsi préparée a donné d'excellents résultats en 1887, année sèche. En 1888, elle a été employée sur un grand nombre de points, et partout où elle n'a pas été immédiatement lavée par la pluie, le succès a été complet. Là où la pluie a été abondante et très fréquente, il eût été évidemment préférable de recourir à la bouillie cuprique, que nous avons précédemment décrite ; c'est pourquoi nous la proposons cette année aux praticiens qui feront bien d'avoir constamment une réserve des deux poudres, et auront recours à l'une ou à l'autre ou même au mélange des deux, suivant les circonstances météorologiques qui se produiront.

Bouillie céleste. — On peut, en effet, préparer une bouillie mixte que nous appellerons *Bouillie céleste* pour rappeler sa double origine, en traitant par l'eau bouillante ou même par l'eau froide un mélange de nos deux poudres. Cette bouillie contiendra

(1) La réaction est la suivante :

$$2(CuO.SO^3)+2(AzH^3HOSO^3)+4(NaO.CO^2)=2(CuOCO^2)+2(AzH^3.HO.CO^2)+4(NaO.SO^3)+CO^2.$$

du sous-carbonate de cuivre à la fois en suspension et en dissolution, de sorte qu'elle réunira les propriétés utiles des bouillies et des eaux célestes et répondra par conséquent à tous les besoins.

Nous conseillerons de les préparer avec :

Poudre cuprique	1kg,500
Poudre céleste	1kg,500
Eau bouillante	15 litres

Aussitôt la réaction terminée, on ajoutera quatre-vingt-cinq litres d'eau froide et on agitera le mélange qui sera prêt à employer.

Si on ne veut pas faire chauffer quinze litres d'eau, on peut se contenter de verser quinze litres d'eau froide sur le mélange des poudres et attendre au lendemain pour ajouter encore quatre-vingt-cinq litres d'eau et employer la bouillie.

Quantités à employer et dépense exigée par les traitements. — La quantité de liquide nécessaire pour traiter un hectare de vigne ne peut évidemment être fixée d'une manière précise, car elle dépend du développement des ceps et de leur nombre à l'hectare. On peut seulement dire qu'en moyenne, un traitement fait avec un pulvérisateur exige de deux cents à quatre cents litres de liquide. Les poudres que nous venons de décrire peuvent être livrées par le commerce toutes trois au même prix, soit 0 fr. 65 le kil. ou par quantités importantes à 55 francs les 100 kil.

Un traitement consommant de deux cents à quatre cents litres de liquide par hectare reviendra donc aux prix suivants :

	fr. c.		fr. c.
1° Pour la bouillie cuprique, 4 à 8 kilogrammes de poudre cuprique à 0 fr. 65	2 60	à	5 20
2° Pour l'eau céleste, 5 à 10 kilogrammes de poudre céleste à 0 fr. 65	3 25	à	6 50
3° Pour la bouillie céleste, 6 à 12 kilogrammes de poudre mixte à 0 fr. 65	3 90	à	7 80

plus le port des poudres de l'usine à la ferme.

Si on achète les poudres par quantités de 100 kil. au moins, on réalise une économie de 0 fr. 10 par kil., ce qui donne une différence en moins de 0 fr. 40 à 1 fr. 20 par hectare et par traitement.

Les richesses en sulfate de cuivre de ces divers liquides sont les suivantes :

	kg	
Pour la bouillie cuprique	1,000	par hectolitre.
Pour l'eau céleste	0,600	par hectolitre.
Pour la bouillie céleste	1,125	par hectolitre.

Ces dosages nous paraissent nécessaires et suffisants dans l'état actuel de la question. Mais rien ne s'oppose à ce que l'on fasse des expériences avec des doses moindres, et l'avenir nous apprendra s'il est possible de réaliser une certaine économie sur les dépenses indiquées.

Opportunité des traitements. — Un premier traitement préventif doit toujours être fait dans le courant du mois de mai, aussitôt que les feuilles de la vigne sont développées et avant la floraison des grappes. Il est très bien de le faire à la bouillie céleste, mais on peut aussi par raison d'économie le faire à la bouillie cuprique.

Un second traitement doit être fait quelques jours après la floraison et doit être surtout dirigé sur les grappes, afin de préserver le jeune fruit qui n'existait pas encore lors du premier traitement et qui est très accessible au mildiou à ce moment de son développement, ainsi que nous l'avons dit plus haut. Ce traitement peut être fait à l'eau céleste ou mieux à la bouillie céleste.

Ces deux premiers traitements sont indispensables dans tous les cas, et s'il vient à pleuvoir immédiatement après le second, il doit être réitéré aussitôt après la pluie et dès que les feuilles sont sèches.

On donnera ensuite de nouveaux traitements soit à la bouillie cuprique, si la saison est humide, soit à l'eau céleste si l'été est sec, soit enfin à la bouillie céleste d'une façon générale toutes les fois que l'on verra apparaitre quelques taches de mildiou sur les feuilles des sommités, et ce sera surtout sur ces parties que le traitement devra être dirigé.

Il ne suffit pas toujours de traiter la vigne contre le mildiou jusqu'à l'époque de la vendange. Ses feuilles lui sont utiles jusqu'à ce qu'elles tombent naturellement, et s'il survient une invasion tardive, il faut encore faire un traitement après la vendange pour préserver le bois et assurer la récolte de l'année suivante.

Il ne faut pas non plus négliger de traiter les pépinières si l'on ne veut pas avoir des mécomptes à la reprise des plants que l'on y prépare.

II. *Traitement du black-root.* — Les vignes où le black-root a été reconnu doivent être traitées de la même manière que pour le mildiou. On s'accorde toutefois à penser que les solutions doivent être deux ou trois fois plus concentrées. Pour les préparer avec les poudres ci-dessus décrites, il suffira donc de doubler ou de tripler les doses indiquées.

III. *Traitement simultané de l'oïdium et du mildiou.* — On sait

que le soufre préserve la vigne de l'oïdium et que ses meilleures conditions d'application consistent dans son épandage en poudre fine sur les feuilles sèches et en plein soleil. Le soufre est légèrement volatil et paraît agir plutôt par sa vapeur que par voie de dissolution. On conçoit dès lors que son action soit d'autant mieux assurée qu'il est répandu à sec et que la température est plus élevée. On obtient cependant de bons résultats par l'emploi du soufre en bouillie, parce qu'ainsi il s'attache aux feuilles et répand ses vapeurs ensuite, lorsque l'eau est évaporée et que la température s'élève sous l'influence des rayons solaires.

Depuis que l'on traite le mildiou par les sels de cuivre, on a remarqué que les ravages de l'oïdium se sont beaucoup atténués. C'est que les composés cupriques sont défavorables à la germination des spores de l'oïdium aussi bien que de celles du mildiou.

Toutefois, à l'égard de l'oïdium, l'action des sels de cuivre est moins intense et par conséquent leur efficacité moins certaine. Aussi voit-on l'oïdium se développer dans de très larges proportions sur les vignes qui se trouvent dans des conditions exceptionnellement défavorables, alors même qu'elles ont été préservées du mildiou par des traitements cupriques convenables.

Il est indispensable, en pareil cas, de recourir au soufre qui est le véritable spécifique contre l'oïdium. Mais les traitements multipliés finissent par devenir fort dispendieux à cause de la main-d'œuvre qu'ils exigent. Aussi s'est-on préoccupé, avec raison, de répandre en même temps le soufre et les sels de cuivre de manière à traiter la vigne tant au point de vue de l'oïdium qu'à celui du mildiou en une seule opération. C'est sous l'empire de cette préoccupation que M. Emile Petit a conseillé en 1887 d'ajouter du soufre aux diverses bouillies qui sont employées contre le mildiou.

Cette addition peut être faite aux bouillies que nous venons de décrire. On peut aussi mélanger le soufre à notre poudre cuprique de manière que le praticien n'ait pas à s'en occuper.

On obtient ainsi une nouvelle poudre que nous désignons sous le nom de poudre sulfo-cuprique et qui servira à préparer une bouillie sulfo-cuprique en opérant exactement comme précédemment. La dose seule sera différente.

Sur 5 kil. de cette poudre on versera 10 litres d'eau bouillante et, au bout d'une demi-heure, on délayera la bouillie obtenue dans 90 litres d'eau, ce qui donnera 100 litres de bouillie sulfo-cuprique prête à employer.

L'oïdium, comme le mildiou, se développe surtout par les temps ou dans les lieux humides; aussi convient-il de traiter les vignes

qui sont attaquées par les deux parasites au moyen de la bouillie sulfo-cuprique que nous venons de décrire. Le traitement doit-être réitéré chaque fois que l'on voit réapparaître l'une des deux maladies. Il pourra être alterné avec le traitement par l'eau céleste si le temps devient sec et si néanmoins le mal n'est pas entièrement conjuré.

IV. *Traitement de l'anthracnose ou charbon de la vigne.* — L'anthracnose est également une maladie cryptogamique, mais due à d'autres champignons que les deux précédentes.

Elle ne se développe que dans les lieux humides. Elle frappe d'abord les jeunes pousses sur lesquelles elle produit des taches noires. Puis elle envahit plus ou moins le bois sur lequel elle trace des sillons noirs et creux où elle persiste d'une année à l'autre. Son développement est généralement moins rapide que celui du mildiou ou de l'oïdium. Mais elle n'est pas pour cela moins redoutable, car elle atténue d'abord la récolte, puis détériore le cep qu'elle fait périr en quelques années. Lorsqu'elle attaque la vigne en mai, alors que les feuilles sont encore très jeunes, elle peut être foudroyante et détruire la récolte en quelques heures.

Les sels de cuivre paraissent avoir une certaine action sur l'anthracnose, et il est possible que son intensité s'atténue beaucoup dans les vignes régulièrement traitées contre le mildiou. Mais le véritable spécifique de l'anthracnose est le sulfate de fer.

Ce sel, dissous dans son poids d'eau, donne une solution concentrée qui doit être appliquée sur les ceps anthracnosés après la taille et un peu avant le débourrage. L'opération doit se faire au moyen d'un pinceau ou d'un tampon de linge fixé au bout d'un bâton, de manière à éviter de se mouiller les mains avec cette solution qui est un peu caustique.

Le badigeonnage sera fait avec soin, afin de faire pénétrer la solution dans les sillons creusés par l'anthracnose. Elle doit être appliquée même sur les écorces saines, sur les coursons et sur les bourgeons dont l'évolution se trouvera un peu retardée, ce qui aura l'avantage de les rendre moins sensibles aux gelées tardives, très à craindre, précisément, dans les lieux humides où sévit l'anthracnose.

Ce traitement sera répété chaque année, à la même époque, alors même que l'anthracnose aurait disparu, afin d'en éviter le retour.

Le sulfate de fer ainsi appliqué est d'ailleurs très favorable à la végétation de la vigne qui prend, à la suite de ce traitement, une santé et une vigueur remarquables.

Les résultats sont encore plus satisfaisants si l'on a soin d'asperger une ou deux fois les feuilles de la vigne d'une dissolution de sulfate de fer à 2 0/0 (2 kilog. dans 100 litres d'eau) répandue au moyen d'un pulvérisateur, comme s'il s'agissait d'un traitement à l'eau céleste.

Cette aspersion doit être faite en mai, sur les feuilles encore jeunes, et répétée une seconde fois quelques jours après la floraison de la vigne.

V. *Chlorose.* — Le traitement au sulfate de fer nécessaire contre l'anthracnose paraît également utile pour combattre la chlorose dans les sols calcaires et marneux, bien que cette maladie ne puisse être rattachée à une cause cryptogamique.

M. de Narbonne a décrit une très remarquable guérison de la chlorose obtenue par ce moyen, et plusieurs autres viticulteurs m'ont affirmé avoir obtenu des résultats analogues.

On a depuis longtemps signalé l'utilité du sulfate de fer dans la culture de la vigne dans les sols blancs où elle devient souvent chlorotique. Mais les faits recueillis étaient souvent contradictoires. En 1887, j'ai publié quelques analyses comparatives des pousses de la vigne chlorosée et non chlorosée, et ces analyses indiquant dans les feuilles chlorosées des quantités de fer supérieures à celles qui se trouvent dans les feuilles vertes, j'avais cru pouvoir prendre des conclusions peu favorables à l'action utile du sulfate de fer. J'avais néanmoins conseillé, parmi les essais de traitement qu'il me paraissait rationnel de tenter, l'épandage du sulfate de fer à haute dose. J'en ai fait moi-même l'épreuve en 1888, et le résultat a été complètement négatif, de même que pour les autres essais que j'avais indiqués.

M. de Narbonne nous apprend que tant qu'il s'est borné à répandre le sulfate de fer sur le sol et à l'enterrer au pied des ceps, il n'a obtenu que des effets peu appréciables. Mais qu'au contraire, la guérison a été complète lorsqu'il s'est avisé de le répandre en solution à 2 0/0 sur les jeunes feuilles de la vigne. Il les a vues alors reverdir peu à peu, d'abord le long des nervures, ensuite dans toute leur étendue. Elles ont repris leurs fonctions et la vigne s'est mise à pousser vigoureusement.

Les nombreux résultats qui ont été obtenus depuis trois ans par l'emploi du sulfate de fer sur diverses cultures, ayant mis hors de doute son action favorable à la végétation, il y a lieu de se demander si les insuccès, en ce qui concerne la vigne, ne doivent pas être attribués à la difficulté de pénétration que rencontre le sulfate de fer dans ces sols compactes où sévit la chlorose.

L'expérience de M. de Narbonne semble établir l'absorption du sulfate de fer par les feuilles de la vigne et indiquer ainsi une voie plus sûre et plus économique pour le faire pénétrer dans le végétal.

Quelles que soient nos préoccupations théoriques, il n'est pas possible de révoquer en doute des affirmations aussi nettes que celles de M. de Narbonne. Nos théories ne sont jamais d'ailleurs que des essais d'explication des faits constatés, et elles doivent se modifier aussitôt que de nouveaux faits viennent montrer leur fausseté ou leur insuffisance. Le fait ne peut-être l'esclave de la théorie. C'est elle, au contraire, qui doit être son humble servante, car le fait bien constaté est un vérité acquise, tandis que la théorie est fille de notre imagination et, par conséquent, sujette à erreur.

Les causes de la chlorose sont encore fort obscures. Laissons donc à l'avenir le soin d'en établir la théorie sur des bases solides et, en attendant, faisons de l'empirisme à son égard, puisque nous ne pouvons faire mieux, et répétons partout où elle se manifeste le traitement qui a réussi dans le vignoble de M. de Narbonne. Nous recueillerons ainsi des faits nombreux qui viendront au moins éclairer la question.

VI. *Traitement simultané de toutes les maladies cryptogamiques et de la chlorose.* — Le traitement de l'anthracnose et de la chlorose devant tous deux recourir à des aspersions de sulfate de fer sur les feuilles, M. Emile Petit nous avait soumis l'idée du traitement simultané des diverses maladies cryptogamiques de la vigne, en ajoutant du sulfate de fer, par exemple, à certains remèdes cupriques, afin d'économiser encore la main-d'œuvre du traitement au sulfate de fer. On arriverait ainsi à un traitement simultané des trois maladies cryptogamiques et même de la chlorose. Pour satisfaire à ce desideratum, nous avons essayé d'introduire ce sel dans nos bouillies cuprique et sulfo-cuprique. Nous avons constaté alors que le sous-carbonate de cuivre, qui prend naissance dans nos bouillies, exerce sur le sulfate de fer une action oxydante en se réduisant lui-même à l'état de carbonate de sous-oxyde de cuivre.

Cette réaction n'a rien de fâcheux, en ce qui concerne le sel de cuivre qui reprendra de l'oxygène à l'air lorsqu'il sera étendu sur les feuilles de la vigne. Mais le sulfate ferreux ($FeOSO^3$), en réduisant le sous-carbonate de cuivre, se transforme lui-même en sulfate ferrique, qui est décomposé par le carbonate de chaux qui se trouve en excès dans la bouillie. Le sulfate de fer est donc finalement transformé en sulfate de chaux et sesquioxyde de fer qui ne peut avoir, sur la vigne, la même action que le sulfate ferreux.

Toutefois cette transformation se limite à la quantité de sulfate de fer qui a été oxydée par le sous-carbonate de cuivre, et à la condition de l'employer en excès, on peut avoir encore les effets du sulfate ferreux. Ce résultat sera atteint si on ajoute à 1 hectolitre de bouillie cuprique ou sulfo-cuprique, préparée comme nous l'avons indiqué plus haut, 2k500 à 3 kil. de sulfate de fer. On peut mélanger ce sel avec la poudre cuprique ou sulfo-cuprique et traiter le tout par l'eau bouillante pour en opérer la dissolution (1).

Nous ne pouvons évidemment conseiller encore ce système de traitement général des maladies cryptogamiques et de la chlorose qu'à titre d'essai.

En attendant que l'expérience se soit prononcée à son égard, nous conseillerons, pour les vignes exposées à l'anthracnose et à la chlorose, de commencer la saison par un traitement au sulfate de fer (solution à 2 0/0) huit jours environ avant le premier traitement cuprique que nous avons indiqué ci-dessus. Un second traitement au sulfate de fer sera fait ensuite huit à quinze jours après le 2e traitement cuprique nécessaire pour préserver le fruit du mildiou.

Ces deux traitements au sulfate de fer seront suffisants, suivant M. de Narbonne, pour préserver la vigne de la chlorose. Quant à l'anthracnose, là où elle sévit fortement, il sera nécessaire de faire un traitement au sulfate de fer, chaque fois que l'on constatera un commencement de réinvasion.

N° 115. — Procédé rapide de dosage du fer dans le sang; par M. L. LAPICQUE.

On sait que la coloration rouge, qui prend naissance lorsque, à une solution d'un sel ferrique, on ajoute un sulfocyanate alcalin, est une réaction extrêmement sensible, qui révèle de minimes quantités de fer. Cette réaction peut servir non seulement à déceler, mais à doser ces petites quantités de fer, par la mesure de l'intensité de cette coloration dans des conditions déterminées.

Cette mesure peut être effectuée avec précision au moyen du colorimètre Duboscq. Sous une certaine épaisseur, une solution de sulfocyanate de fer présente une nuance orangée qui, pour une faible variation, vire au rouge ou au jaune. Je suppose que l'on

(1) Le sulfate de fer ne peut être mélangé ni à l'eau céleste ni à la bouillie céleste. Ces liquides étant alcalins, le sulfate de fer serait décomposé.

ait placé dans un des godets de l'appareil un verre coloré présentant exactement cette nuance. L'épaisseur sous laquelle il faudra, pour obtenir l'égalité de teintes, considérer une solution placée dans l'autre godet peut être évaluée à un dixième de millimètre près.

Cela constaté, je me suis assuré par des essais directs que, toutes choses égales d'ailleurs et en restant dans certaines limites de concentration, ces épaisseurs sont inversement proportionnelles à la quantité de fer contenue dans les solutions ; c'est-à-dire : soient e, e', e'' les épaisseurs observées, f, f', f'' les quantités de fer, on a la relation $e f = e' f' = e'' f''$. Si e est l'épaisseur observée, par exemple, pour une liqueur contenant par 50 centimètres cubes 1 milligramme de fer à l'état ferrique et 2 grammes de sulfocyanate d'ammoniaque, les quantités de fer des autres liqueurs, observées dans les mêmes conditions, seront $f' = \frac{e}{e'}$, $f'' = \frac{e}{e''}$.

Ce procédé colorimétrique, s'appliquant à des quantités de fer extrêmement faibles, permet de doser rapidement le fer des matières organiques en partant de petites quantités de substance, en procédant de la manière suivante :

2 grammes de sang, par exemple, sont versés dans un ballon d'environ 100 centimètres cubes et additionnés de 3 centimètres cubes d'acide sulfurique pur; le ballon est chauffé au moyen d'un bec Bunsen, dans une position inclinée, pour éviter les projections. Au bout de quelques minutes, le coagulum formé s'est dissous, et toute l'eau s'est évaporée. On ajoute alors, après avoir un peu laissé refroidir, quelques gouttes d'acide azotique pur ; on chauffe de nouveau, on répète l'opération, et l'on obtient bientôt un liquide limpide, légèrement coloré en jaune verdâtre, qui ne brunit plus par le chauffage. On étend d'eau, on fait bouillir quelques minutes. Après refroidissement, on étend exactement à 40 centimètres cubes, on ajoute 10 centimètres cubes d'une solution à 20 0/0 de sulfocyanate d'ammoniaque, et l'on compare au moyen du colorimètre à l'étalon de verre. L'épaiseur observée donne, par le calcul, la quantité de fer contenue dans les 2 grammes de sang.

J'ai vérifié ce procédé en ajoutant une quantité connue de fer à quelques grammes d'albumine de l'œuf et en traitant comme ci-dessus.

Cinq dosages, en partant de 2 milligrammes de fer, m'ont donné comme chiffres extrêmes : 1,97 et 2,04.

Voici les chiffres trouvés en analysant comparativement le sang et la rate sur deux chiens :

1° Rate normale :

	mgr
Fer de 10 grammes de rate..................	8,21
Fer de 10 grammes de sang......	4,26

2° Chien dont la moelle avait été détruite par le procédé de M. Gley. Rate paralytique :

	mgr
Fer de 10 grammes de rate..................	5,2
Fer de 10 grammes de sang..................	6,9

Ces résultats sont entièrement d'accord avec les faits signalés par MM. Malassez et Picard.

Si l'on n'a à sa disposition qu'une très petite quantité d'un tissu ne contenant qu'une fraction de milligramme de fer, il faut étendre beaucoup moins la liqueur. 10 centimètres cubes suffisent amplement à faire la lecture au colorimètre. On n'ajoute qu'une quantité de sulfocyanate proportionnelle au volume, et on divise, bien entendu, le résultat obtenu par 2 ou par 5, suivant qu'on a ramené à un volume de 25 centimètres cubes ou de 10 centimètres cubes au lieu de 50 centimètres cubes. La sensibilité relative ne varie pas.

J'ai pu doser ainsi le fer dans des rates de jeunes lapins, rates qui pesaient moins de 1 gramme, et dont l'une ne contenait que $0^{mgr},18$ de fer.

N° 116. — Sur la possibilité de communiquer le bouquet d'un vin de qualité à un vin commun, en changeant la levure qui le fait fermenter; par M. A. ROMMIER.

M. Pasteur a dit dans ses Essais sur le vin : « La bière qui a fermenté avec la levure de vin sent le vin. » De même un vin ou plutôt une piquette de raisin sec qui a fermenté avec la levure de bière sent la bière. Il est reconnu que les levures sécrètent pendant la fermentation des principes odorants particuliers à chacune d'elles.

Parmi les levures de vin, la principale, celle qui a reçu les noms de *Saccharomices ellipsoïdeus*, de *levure ellipsoïdale* et de *levure elliptique*, bien que présentant de légères différences de forme suivant son origine, a été longtemps considérée comme une levure unique; on la différencie actuellement suivant le parfum qu'elle communique aux liquides qu'elle fait fermenter et qui rappelle l'odeur du vin, d'où la levure dérive. Il suit de là qu'il y aurait

presque autant de levures ellipsoïdales qu'il y a de crus ou de variétés de vignes, et qu'il suffirait de changer le ferment d'un vin pour en modifier le bouquet.

Les choses peuvent se passer ainsi dans un laboratoire, quand on opère sur de petites quantités de jus de raisin ou un autre liquide approprié, filtré à clair, stérilisé par la chaleur et ensemencé avec une levure étrangère ; mais, dans la pratique, il n'est guère facile de soumettre à l'action de la chaleur du raisin écrasé sans l'altérer sensiblement : on risque, dans ce traitement, de lui donner un *goût de cuit* et d'en modifier profondément la matière colorante.

Mais la stérilisation est une opération à laquelle, dans certains cas, on peut ne pas avoir recours : ainsi j'ai reconnu que les levures de vin en activité se multiplient, par une température basse, en moins de temps que les spores des levures qui se trouvent sur la pellicule du raisin ne mettent à germer. Si donc on introduit une levure active dans une vendange, au commencement du foulage, elle se développe rapidement, envahit bientôt toute la cuve et paralyse la germination des levures naturelles. Il se produit le même fait que lorsqu'on sème dans un champ plusieurs espèces de graines : celle qui germe et se développe la première étouffe bientôt toutes les autres. Mais, si la température de la cuve vient à s'élever au-dessus de 21° à 22°, ce qui arrive le plus souvent, les spores des levures naturelles germent alors rapidement et se multiplient parallèlement à la levure ajoutée.

Ces expériences ont été faites (1) en laissant fermenter des raisins par leurs levures naturelles ou en y ajoutant 1,5 0/0 d'une culture contenant les diverses levures de vin qui se trouvent dans les lies de printemps. Ces essais ont eu lieu par une température qui n'a pas dépassé 21° pendant les premiers jours, et qui s'est abaissée successivement à 12° en l'espace de quinze jours, pour se relever ensuite à 17°.

1° Les raisins qui ont fermenté naturellement, à cette température basse, n'ont éprouvé la fermentation tumultueuse que vers le dix-septième jour et n'ont accompli leurs fermentations qu'en l'espace d'un mois. Les cellules de leurs levures, examinées au microscope, le cinquième et le dixième jour de la mise en train, paraissaient peu développées et ne présentaient pas d'épaisseur ; elles n'ont commencé à acquérir leur grosseur normale que vers le quinzième jour, au moment où elles ont déterminé l'accélération de la fermentation.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 99, p. 879.

2° Les raisins des mêmes cépages, placés dans des conditions identiques, qui ont reçu la légère addition de levure de vin, ont terminé leur fermentation : pour les raisins rouges en six jours et pour les raisins blancs en dix jours. Au microscope, les cellules des levures paraissaient d'une grosseur normale, ce qui faisait voir que ces fermentations s'accomplissaient presque entièrement par les levures de vin ajoutées.

3° D'autres expériences, faites à des températures supérieures à 21°, additionnées d'une même quantité de levures de vin, ont aussi éprouvé une accélération de fermentation, mais dans des proportions beaucoup moindres, ce qui indique que les levures, la naturelle et celle ajoutée, se sont développées parallèlement dans ce cas.

D'après ces explications, on pouvait être assuré qu'en introduisant une levure étrangère en activité, dans une vendange, au commencement de la mise en cuve et par une température basse, cette levure s'emparerait de la fermentation et communiquerait au vin les principes aromatiques qui la distinguent de ses congénères. Mais il restait à déterminer si, en opérant à une température supérieure à 22°, lorsque les deux levures marchent parallèment, au *prorata* de leurs doses initiales, la levure étrangère posséderait encore assez de force pour modifier le bouquet du vin.

Ces expériences, qui ont eu lieu comparativement, ont été faites l'été dernier sur du chasselas venant du midi de la France. Ce raisin fournit, comme on le sait, un vin plat, presque sans bouquet, dosant environ 8 0/0 d'alcool. On a fait réagir sur ce raisin trois levures ellipsoïdales extraites des grands vins blancs de la Champagne, des grands vins rouges de la Côte-d'Or et des vins blancs de Buxy, de la côte de Chalon-sur-Saône.

Le raisin égrappé, afin d'en séparer les rafles, et mis dans de grandes terrines, a été écrasé, après avoir été arrosé avec un peu d'une culture d'une des trois levures ci-dessus désignées, Champagne, Côte-d'Or ou Buxy. On l'a ensuite introduit dans de grands flacons à deux tubulures, dont l'une supérieure était surmontée d'un tube abducteur plongeant dans l'eau, et l'autre inférieure était munie d'un robinet destiné au tirage du vin.

Cette disposition était semblable à celle des cuves du Bordelais, dont le couvercle possède une fermeture hydraulique, qui permet le dégagement du gaz acide carbonique et préserve le marc du contact de l'air. Une quatrième expérience, qui pouvait servir de témoin, a été faite avec du chasselas de serre, ne contenant pas de

ferment, suivant l'observation de M. Pasteur. On l'a ensemencé avec la levure de champagne.

Ces expériences ont été mises en train le 8 août de l'an dernier, par une température élevée, qui s'est maintenue les jours suivants entre 22° et 28°. Au bout de dix-huit heures, la fermentation en était déjà tumultueuse; elle a duré jusqu'au 18 août pour les trois premières expériences, et s'est prolongée jusqu'au 21 août pour celle qui a été faite avec le chasselas de serre. La fermentation de ce raisin ayant eu lieu seulement avec la levure ajoutée, sa plus longue durée indiquerait la part qui revient dans les autres expériences à chacune des levures.

Le troisième jour de la fermentation, on a mis dans ces cuves une quantité de sucre, calculée de manière à en élever le titre alcoolique de 8 à 13 0/0 environ, titre inférieur à la plupart des des vins de qualité. Lorsqu'on introduit du sucre dans une cuve, dès la mise en train, on doit craindre que l'inversion qui en résulte ne nuise à la reproduction des levures et ne rende la fermentation incomplète, surtout si le titre du vin doit s'élever au-dessus de 12 0/0 d'alcool.

Lorsque la fermentation de ces vins a été entièrement terminée, on les a tirés et on les a introduits pendant quelques jours dans de grands flacons bien remplis, où ils se sont éclaircis; enfin on les a mis en bouteilles. Actuellement, ces vins sont bien aromatisés; ceux qui ont fermenté avec la levure de champagne ont un bouquet prononcé de vin de Champagne; ceux qui ont été faits avec les levures de la Côte-d'or et de Buxy possèdent des parfums qui rappellent ceux des vins de ces régions.

N° 117. — Essais de production des phosphates et arséniates chlorés de zinc; par M. A. de SCHULTEN.

Pour essayer de préparer un phosphate chloré de zinc, j'ai chauffé 4 grammes de phosphate de zinc neutre, $Zn^3(PO^4)^2+4H^2O$ (hopéite artificielle) (1), avec 50 grammes de chlorure de zinc, jusqu'à l'ébullition de ce dernier corps. Le phosphate se dissout entièrement dans le chlorure bouillant. Après lessivage du culot à l'eau on recueille de petits cristaux, mélangés à une grande quantité de chlorure basique de zinc floconneux, qu'on peut enlever par un traitement rapide à l'acide acétique étendu, et par des lévigations.

(1) La hopéite, bien cristallisée et parfaitement pure que j'ai employée dans ces expériences, a été préparée en dissolvant de l'oxyde de zinc dans l'acide phosphorique de concentration moyenne et en chauffant au bain-mario cette solution étendue d'une très grande quantité d'eau.

Ces cristaux ne renferment pas de chlore. Ils donnent à l'analyse les nombres suivants qui conduisent à la formule $Zn^3(PO^4)^2$:

	Trouvé.	Calculé.
ZnO	63.44	63.12
P^2O^5	36.42	36.88
	99.86	100.00

On peut diminuer la quantité de chlorure de zinc par rapport au phosphate dans la préparation de ce phosphate neutre de zinc cristallisé. 30 grammes de chlorure de zinc peuvent dissoudre au moins 5 grammes de hopéite. Le bromure de zinc fondu dissout également la hopéite et donne, par le refroidissement, des cristaux de phosphate neutre de zinc. Toutefois, la hopéite est bien moins soluble dans le bromure de zinc que dans le chlorure de ce métal.

Le phosphate $Zn^3(PO^4)^2$ se présente en cristaux ayant la forme d'un prisme à base rhombe. La densité des cristaux est 3,998 à 15°. Ils se dissolvent lentement dans l'acide acétique étendu. Ils fondent au rouge vif.

Par la voie humide on n'obtient non plus de phosphate chloré de zinc. En effet, si l'on chauffe de la hopéite avec une solution très concentrée de chlorure de zinc en tube scellé à 250°, pendant quelques heures, on observe que la hopéite s'est transformée entièrement en petits cristaux semblables aux cristaux de phosphate neutre de zinc, préparés par la voie sèche, et l'analyse confirme l'identité des cristaux obtenus par ces deux procédés différents.

Si l'on évapore à siccité une solution d'acide arsénique à laquelle on a ajouté un grand excès de chlorure de zinc et si l'on chauffe le résidu jusqu'au point d'ébullition du chlorure de zinc, il se forme, par le refroidissement de la masse fondue, des cristaux d'arséniate neutre de zinc ne renfermant pas de chlore. Les cristaux sont séparés et purifiés de la même façon que le phosphate correspondant.

L'analyse de ces cristaux m'a fourni en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $Zn^3(AsO^4)^2$.
As^2O^5	48.56	48.63

La forme des cristaux est semblable à celle du phosphate correspondant. Leur densité est 4,913 à 15°.

Il résulte des expériences que je viens de décrire que le zinc ne donne pas de phosphates ou arséniates chlorés, propriété par laquelle ce métal se distingue des métaux voisins, le magnésium et le cadmium, dont le premier donne des wagnérites, mais pas d'apatites, comme on sait, et le dernier des apatites, mais pas de wa-

gnérites, d'après des recherches que j'ai présentées à la Société récemment (1).

N° 118. — Sur une cause d'erreur dans la recherche et le dosage de l'albumine; par M. G. PATEIN.

On donne le nom d'*albumines* à une classe de matières albuminoïdes solubles dans l'eau, et dont les solutions ne sont précipitées ni par les acides très étendus, ni par les carbonates alcalins, ni par l'acide platino-cyanhydrique. Ce groupe comprend, au point de vue chimique, l'*albumine du blanc d'œuf* et la *sérine* qui diffèrent par quelques propriétés secondaires, telles que le pouvoir rotatoire qui est —35°,5 pour la première et —56° pour la seconde (pour la ligne D de Fraunhofer); de plus, l'albumine du blanc d'œuf est coagulée par l'éther, se dissout difficilement dans l'acide chlorhydrique concentré, tandis que la sérine n'est pas coagulée par l'éther, et se dissout rapidement dans l'acide chlorhydrique concentré.

Au point de vue clinique, la sérine et l'albumine peuvent être associées à une autre matière albuminoïde (l'*hydropisine* ou fibrine dissoute de Denis) appartenant au groupe des *globulines*, matières albuminoïdes insolubles dans l'eau, solubles dans une solution étendue de chlorure de sodium; ces solutions sont coagulables par la chaleur, solubles dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique en se transformant en syntonine. L'hydropisine, qui se trouve unie dans le sang à la sérine, se distingue de celle-ci, en ce qu'elle est précipitée par le sulfate de magnésie, qui permet d'ailleurs de séparer ces deux principes.

Un certain nombre de procédés ont été donnés pour rechercher et doser ces matières albuminoïdes; nous ne rappellerons que les principaux, c'est-à-dire l'emploi de la chaleur, l'acide azotique et différents réactifs portant le nom de leurs auteurs.

Le procédé à l'aide de l'acide azotique est rapide et donne généralement d'assez bons résultats; il présente néanmoins cet inconvénient que si l'on ajoute trop peu d'acide, la coagulation n'a pas lieu; si l'on en met trop, le précipité se redissout.

Le réactif de Méhu :

Acide phénique cristallisé	10gr
Acide acétique	10
Alcool à 90°	20

peut également servir à la recherche et au dosage de l'albumine : 10 centimètres cubes de ce réactif se disolvent sans trouble dans 100 centimètres cubes d'eau ou tout autre liquide non albumineux.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 4, p. 472.

Pour le dosage, Méhu conseille d'opérer de la façon suivante : acidifier le liquide par l'acide acétique et filtrer; en prendre une quantité telle que le poids du précipité ne dépasse pas 0gr,50; ajouter 2 centimètres cubes d'acide azotique et 10 centimètres cubes de réactif; agiter et recueillir sur un filtre taré; laver le précipité à l'eau phéniquée bouillante, dessécher et peser; par ce procédé on n'obtiendra que 95 0/0 du poids de l'albumine brute, ce qui tient, dit Méhu, à ce que le précipité ne retient que 1 0/0 de sels anhydres.

Le réactif de Tanret se compose de :

Iodure de potassium pur..................	3gr,22
Bichlorure de mercure	1gr,35
Acide acétique............................	20cc
Eau distillée..............................	100cc

Ce réactif, versé dans une liqueur albumineuse, y produit un précipité dont la composition répond à la formule Alb.HgI^2; ce précipité ne se redissout pas à chaud, il est également insoluble dans l'alcool, tandis que les précipités que ce réactif forme dans les solutions de peptones, d'alcaloïdes, d'acide urique, se redissolvent, soit à chaud, soit par addition d'alcool.

Nous ne rappellerons que pour mémoire le dosage à l'aide de l'alcool, dont le seul avantage nous paraît résider dans la plus grande facilité avec laquelle filtrent les liquides mis en expérience.

Mais le procédé le plus généralement employé, soit comme recherche, soit comme dosage, celui qui, de l'avis commun, conduit aux meilleurs résultats est la coagulation par l'ébullition en présence de quelques gouttes d'acide acétique. Le mode opératoire, pour la recherche, est le suivant : l'urine est filtrée dans un tube à essai; la partie supérieure est portée à l'ébullition; s'il se produit un trouble ne disparaissant pas par l'addition d'une ou deux gouttes d'acide acétique, c'est qu'il y a de l'albumine; quelquefois même le trouble n'apparait qu'au moment de cette addition; dans nos analyses, quand il n'y avait qu'un louche à peine perceptible, nous portions à l'ébullition l'urine filtrée, après addition de deux gouttes d'acide acétique, et nous laissions refroidir le tube à essai; on voit alors l'urine se clarifier, devenir parfaitement limpide, tandis que quelques filaments d'albumine se sont déposés; ce procédé est d'une sensibilité qu'on méconnait trop souvent. Pour le dosage, on opère généralement de la façon suivante : le liquide est acidulé par l'acide acétique et abandonné au repos pendant plusieurs heures, pour permettre au léger précipité qui s'est formé de se rassembler, puis filtré et porté à l'ébullition ; on jette le liquide bouillant sur un filtre Berzélius taré ; on lave à l'eau acidulée bouillante; on fait

sécher et on pèse ; l'augmentation de poids du filtre représente l'albumine.

Ce procédé s'applique parfaitement à la sérine, à l'hydropisine et à l'albumine de l'œuf; mais le liquide que l'on a à examiner peut contenir une autre albumine également coagulable par la chaleur et l'acide azotique, présentant toutes les propriétés de la sérine, mais s'en distinguant par cette différence, unique mais capitale, de *se redissoudre par l'addition de quelques gouttes d'acide acétique.* L'existence de cette matière nous a été révélée au cours d'un travail sur la composition des tumeurs, que nous faisons en collaboration avec M. le Dr Plicque et pour lequel nous réservons son histoire, n'ayant pour but, dans cette note, que de mettre en garde dans le dosage et la recherche de l'albumine par la chaleur et l'acide acétique. Dans l'essai qualitatif on verra, par exemple, le précipité dû à la chaleur dissous par une ou deux gouttes d'acide acétique ; on l'attribuera alors à des phosphates calcaires et on conclura à l'absence d'albumine ; dans l'essai quantitatif, où l'on se trouve en présence d'un mélange d'albumines, celle dont nous parlons ne sera pas coagulée et le dosage sera faussé d'autant. Pour opérer la recherche et le dosage, dans ce cas, il faudra avoir recours à l'emploi d'acide azotique en quantité suffisante ; la coagulation se fera partiellement à froid et sera complète en portant le liquide à l'ébullition au bain-marie. Si l'on suppose une solution contenant un mélange de sérine, d'hydropisine et de la matière albuminoïde dont nous parlons, on en fera l'analyse quantitative de la façon suivante : dans une première partie on dosera l'hydropisine par précipitation, à l'aide du sulfate de magnésie ; dans une seconde, la somme de la sérine et de l'hydropisine par l'ébullition en présence de quelques gouttes d'acide acétique; le précipité sera recueilli sur un filtre taré, et le liquide filtré ne contiendra plus que la substance cherchée qu'on dosera en la coagulant par l'ébullition après addition d'un peu d'acide azotique. Nous croyons qu'il sera généralement nécessaire, après les dosages de sérine par la chaleur et l'acide acétique, de s'assurer que le liquide filtré ne précipite pas par l'acide azotique, et ne contient pas l'albumine que nous avons mentionnée ; de plus, cette dernière étant précipitée par l'acide azotique, ainsi que la sérine, l'emploi de l'acide nitrique seul peut, dans certains cas, induire en erreur sur la nature et la quantité de l'albumine précipitée.

Quant à la nature et à l'origine de cette matière albuminoïde, nous les traitons dans le travail que nous devons publier M. Plicque et moi.

N° 119. — Sur l'absence de pouvoir rotatoire dans les sels des ammoniaques composées; par M. J.-A. LE BEL.

On sait que l'ordre dans lequel on fait les substitutions dans la molécule d'ammoniaque n'influe pas sur la nature de l'ammoniaque, ni même sur celle du sel ammonique obtenu. Ces faits s'expliquent de deux manières : ou bien la molécule du sel d'ammonium se déforme au fur et à mesure qu'on y opère des substitutions, ou bien les radicaux substitués peuvent changer de place entre eux. Par contre, quand même la molécule ammonique se déformerait, pourvu que les divers radicaux aient une position fixe, on devrait trouver un pouvoir rotatoire dans un corps de la forme ClAzHRR'R"; car il est inadmissible que ces radicaux Cl, H, R, R' et R" soient dans un même plan.

J'ai donc tenté de trancher la question expérimentalement, et j'ai, dans ce but, préparé le chlorure de méthyléthylpropylammonium. L'éthylamine en solution était attaquée par l'iodure de propyle et fournissait par la potasse l'éthylpropyl- et l'éthyldipropylamine, faciles à séparer par distillation fractionnée. La première, étendue d'essence de pétrole, était traitée par l'iodure de méthyle, qui s'y combine avec une très grande énergie, et la triamine, mise en liberté par la potasse, était purifiée par l'oxalate d'éthyle sec de la diamine encore présente.

Le chloroplatinate fournissait, du reste, le chiffre de platine théorique. Le chlorhydrate, ainsi que le sulfate, étaient facilement attaqués par les moisissures, détruits en grande proportion, concentrés à basse température, décolorés au noir animal et observés dans le polarimètre dans de bonnes conditions; ils n'ont fourni aucun chiffre appréciable de pouvoir rotatoire.

L'hypothèse d'une mobilité entre les radicaux reste donc seule debout; celle d'une liaison mobile de HCl avec AzRR'R" ne suffirait même pas à expliquer les faits.

N° 120. — Sur la constitution des pétroles saturés naturels; par M. J.-A. LE BEL.

Les chimistes qui se sont occupés de pétrole en ont retiré divers dérivés; mais ni les acides ni les alcools ne se prêtent commodément à l'étude des isoméries, parce que les propriétés des isomères sont trop voisines. Moi-même, j'avais étudié dans le temps (*C. R.*, 1872) les produits pyrogénés de la distillation des pétroles lourds de Pechelbronn, et j'y avais démontré l'existence de deux

espèces d'amylène, l'une appartenant à la série normale, l'autre à la série à chaîne latérale.

Il semblait donc probable que ces deux séries existaient dans le pétrole; mais des expériences plus récentes nous ont fait voir avec quelle facilité les réactions pyrogénées changent un isomère en un autre; par exemple, les alcools butylique et amylique de fermentation, qui sont à chaîne latérale, donnent avec le chlorure de zinc des amylènes normaux (Étard, Le Bel et Greene, etc.); de même, l'iodure d'hexylène normal de la mannite fournit, avec l'acide iodhydrique à 280°, une certaine quantité d'hydrocarbure à chaîne latérale, qu'on n'obtient plus par réduction à froid (Bouchardat, Le Bel et Wassermann). On pouvait donc admettre que le pétrole ne renferme qu'une seule série de carbures, ce qui en aurait fait une matière première utile aux chimistes, et, en tout cas, il était nécessaire de compléter ma première recherche. J'ai adopté, à cet effet, une méthode qui n'exige que des opérations faites à basse température et qui, faites séparément sur des corps purs, sont incapables de les faire passer d'une série à l'autre.

Après avoir isolé les hydrures d'amyle, je les ai chlorés en distillant fréquemment les carbures non attaqués, de façon à obtenir le plus possible de corps monochlorés. Ce dernier a été isolé par fractionnement et traité par une solution de potasse dans l'alcool méthylique. On a obtenu ainsi des amylènes et des éthers mixtes qui seraient très propres à fournir les alcools correspondants par l'acide iodhydrique (méthode de Silva). On les sépare aisément du chlorure non attaqué avec de l'acide sulfurique faible; mais il était préférable d'étudier les amylènes eux-mêmes. Je leur ai appliqué la méthode que j'avais inventée lors de mon premier travail, c'est-à-dire je les ai traités à froid par l'acide chlorhydrique saturé, ce qui a transformé le carbure à chaîne latérale en éther chlorhydrique tertiaire de diméthyléthylcarbinol, qui bout à 86°. La formation de ce corps prouve d'une façon certaine l'existence de chaînes latérales dans le pétrole naturel. Quant aux amylènes normaux, ils se combinent à l'acide chlorhydrique à chaud; les deux séries paraissent exister en quantités à peu près égales.

La connaissance de ces faits nous enlève l'espoir de nous servir du pétrole comme source de produits purs, mais elle est très importante pour la question de l'origine des pétroles. Si, en effet, ces corps étaient dus à un phénomène de fermentation, comme les géologues allemands et autrichiens continuent à l'admettre, ils devraient être ou à chaîne normale ou à chaîne latérale, car, de tous les produits de fermentation connus, aucun ne renferme les

deux séries à la fois ; du reste, cette fermentation, qu'aucun chimiste n'a pu réaliser et qui aurait produit ces masses monstrueuses, est déjà en elle-même très peu probable, tandis que l'hypothèse de M. Mendéléjew explique ce fait, ainsi que tous les autres connus jusqu'à présent.

N° 121. — Recherche et dosage du bicarbonate de soude dans le lait ; par M. L. PADÉ.

De tous les sels, dits *conservateurs*, qui sont ajoutés au lait pour retarder la formation du *coagulum*, le bicarbonate de soude est le plus fréquemment employé. Un grand nombre de procédés ont été proposés pour retrouver la présence de ce sel dans le lait. Un seul donne réellement des renseignements suffisants : il consiste à doser l'alcalinité des cendres solubles.

C'est en étudiant le degré d'exactitude et de sensibilité de ce procédé que je suis arrivé à trouver une méthode certaine, non seulement de recherche qualitative, mais encore de dosage du bicarbonate de soude dans le lait.

La méthode est basée sur ce que l'alcalinité des cendres solubles du lait pur est presque nulle, tandis qu'elle devient dosable quand il y a addition de bicarbonate de soude.

J'ai fait plus de cent essais sur des laits purs, et j'ai toujours constaté qu'une goutte d'une solution titrée, normale décime, d'acide sulfurique, était suffisante pour rendre acides les cendres de 10 centimètres cubes de lait. Il semblait donc que le dosage de l'alcalinité des cendres solubles du lait devait suffire pour doser la quantité de bicarbonate qui aurait pu y être ajoutée. Je n'ai jamais obtenu ce résultat, et je n'ai pu retrouver dans un lait pur, additionné de bicarbonate, que $0^{gr},34$ à $0^{gr},40$ de ce sel. La méthode, suffisante pour reconnaître la présence du sel conservateur, était donc sans valeur pour son dosage.

J'ai alors essayé le dosage de l'alcalinité totale des cendres du lait, en opérant ainsi qu'il suit : on fait les cendres de 10 centimètres cubes de lait ; on les additionne, après les avoir pesées, de 10 centimètres cubes d'une solution normale décime d'acide sulfurique ; on porte à une température de 90-95°, jusqu'à dissolution complète des cendres, et au moins pendant dix minutes ; on titre alors l'excès d'acide au moyen d'une solution décime de potasse, en se servant de phtaléine comme indicateur. Le nombre de centimètres cubes d'acide disparu, multiplié par $0^{gr},0084$, donne en bicarbonate de soude ($NaHCO^3$) l'alcalinité des cendres.

Mes essais ont porté sur 76 laits provenant de vaches de races différentes et prélevés par les experts-inspecteurs du laboratoire municipal sur le produit de traites opérées devant eux. Le tableau suivant donne la moyenne des résultats que j'ai obtenus :

RACES des vaches.	NOMBRE des essais.	NOMBRE des vaches.	CENDRES 0/0.			ALCALINITÉ 0/0 calculée en bicarbonate de soude.			ALCALINITÉ 0/0 calculée en bicarbonate de soude et ramenée à 0gr,6 de cendres 0/0.		
			Maximum.	Minimum.	Moyenne.	Maxima.	Minima.	Moyenne.	Maxima.	Minima.	Moyenne.
Hollandaises.......	27	79	0.82	0.56	0.71	0.195	0.128	0.165	0.176	0.122	0.144
Normandes.........	16	43	0.80	0.62	0.60	0.193	0.143	0.173	0.176	0.130	0.149
Flamandes.........	11	27	0.84	0.55	0.70	0.195	0.113	0.160	0.161	0.113	0.138
Picardes...........	6	23	0.76	0.62	0.68	0.175	0.135	0.153	0.169	0.113	0.136
Suisses............	6	16	0.89	0.65	0.76	0.190	0.150	0.165	0.146	0.120	0.148
Mélange de diverses races............	10	31	0.80	0.62	0.71	0.188	0.150	0.172	0.156	0.135	0.145
	76	219	0.89	0.55	0.71	0.195	0.113	0.165	0.176	0.113	0.143

La différence d'alcalinité entre les chiffres extrêmes est de 0gr,082 0/0 ; il était donc encore impossible, par cette méthode, de retrouver 1 gramme de bicarbonate par litre dans un lait quelconque. En ramenant l'alcalinité à un même poids de cendres, 0gr,6 0/0, la différence n'est plus que de 0gr,063. Le résultat est donc le même que celui obtenu par le dosage de l'alcalinité des cendres solubles ; l'essai ne donne encore que des renseignements qualitatifs. Cependant, si l'on peut comparer l'alcalinité du lait pur avec celle du lait additionné de bicarbonate de soude, la différence des deux alcalinités est égale, exactement, au poids du bicarbonate ajouté.

C'est en recherchant les causes de la disparition partielle de l'alcalinité des cendres d'un lait additionné de bicarbonate, que j'ai été amené à trouver un procédé exact de dosage de ce sel. En effet, pendant l'incinération, la majeure partie du carbonate de soude formé se transforme en phosphate de soude et carbonate de chaux. Je ferai remarquer que cette transformation s'opère lentement à froid et rapidement à l'ébullition, dans de l'eau tenant en suspension du phosphate de chaux tribasique et en solution du bicarbonate de soude, et que, par conséquent, même dans un lait froid additionné de bicarbonate de soude, une partie du phosphate

de chaux tribasique passe à l'état de phosphate de soude. Je signale ce fait à l'attention des médecins et des hygiénistes, car le phosphate de soude est un sel assez fortement purgatif, et sa présence dans le lait pourrait être la cause des accidents souvent graves qui se produisent chez les enfants nourris avec un lait bicarbonaté.

D'après cette réaction, les cendres solubles du lait additionné de bicarbonate contiennent du phosphate de soude, et, comme les cendres d'un lait pur ne renferment que des traces non dosables d'acide phosphorique, il suffit donc d'y doser l'acide phosphorique pour connaître la quantité de bicarbonate passé à l'état de phosphate de soude. Le dosage de l'alcalinité donne le reste du bicarbonate qui n'a pas été transformé. L'alcalinité des cendres solubles d'un litre de lait est, en moyenne, de $0^{gr},0403$ en bicarbonate de soude ($NaHCO^3$).

Pour effectuer ces deux dosages, je me suis arrêté à la méthode suivante : on fait les cendres de 25 centimètres cubes de lait, et on y dose l'alcalinité au moyen d'une solution titrée, normale décime, d'acide sulfurique ; le volume obtenu, multiplié par $0^{gr},0084$, donne la quantité non transformée en phosphate dans 25 centimètres cubes de lait ; en multipliant par $0^{gr},0336$, on obtient directement la quantité centésimale. Dans cette solution neutre, additionnée de 2 centimètres cubes environ d'une solution faiblement acétique d'acétate de soude à 10 0/0, on dose l'acide phosphorique au moyen d'une liqueur titrée d'acétate d'urane.

Le titre de la liqueur d'urane s'obtient d'après la formule de réaction suivante :

$$4(NaHCO^3) + (PO^4)^2Ca^3 = 2(PO^4Na^2H) + 3CO^3Ca + CO^2 + H^2O,$$

d'après laquelle 336 grammes de bicarbonate de soude donnent 284 grammes de phosphate de soude, soit pour 1 gramme de bicarbonate $0^{gr},84523$ de phosphate de soude, contenant $0^{gr},4226$ d'acide phosphorique.

Il suffirait donc d'avoir une liqueur d'acétate d'urane pouvant précipiter par litre $0^{gr},4226$ d'acide phosphorique ; 1 centimètre cube de cette liqueur équivaudrait à $0^{gr},001$ de bicarbonate de soude. Mais il est préférable, puisque l'on opère sur 25 centimètres cubes de liquide, de faire une liqueur deux fois et demi plus forte; on obtient ainsi directement la teneur en centièmes du bicarbonate, et on augmente la sensibilité de la fin de la réaction.

Pour titrer la liqueur d'urane, on fait une solution contenant

3gr,11 de phosphate de soude et d'ammoniaque par litre, et on titre avec elle une liqueur d'acétate d'urane, de façon que les deux solutions se correspondent volume à volume. 1 centimètre cube de la liqueur d'urane équivaut à 0gr,01 de bicarbonate de soude pour 100 centimètres cubes de lait.

Le dosage se fait à la façon ordinaire, soit à la touche au ferrocyanure, soit au moyen de la coloration verte que prend la teinture de cochenille en présence d'une trace d'acétate d'urane. Ce procédé est plus sensible, en raison de la dilution de la liqueur d'urane.

En additionnant les poids 0/0 donnés par l'alcalinité et le dosage de l'acide phosphorique, on obtient le poids total de bicarbonate de soude ajouté à 100 centimètres cubes de lait. En opérant ainsi, le plus grand écart que j'ai obtenu a été de 0gr,008 de bicarbonate 0/0 en plus de la quantité ajoutée.

(Travail fait au laboratoire municipal de la ville de Paris.)

N° 122. — Dosage de la margarine de coton dans les saindoux; par M. DOCKAIRY.

Les procédés généralement employés pour rechercher l'huile de coton dans les saindoux sont :

1° La réaction au nitrate d'argent de Becchi ;

2° La coloration de l'oxyde de plomb ;

3° L'échauffement sulfurique.

Ces procédés ne donnent que des indications douteuses au point de vue qualitatif, et ne fournissent aucun renseignement sur la quantité de margarine de coton ajoutée au saindoux.

Nous avons essayé de remédier à cet inconvénient en pratiquant sur les échantillons deux autres essais :

1° En prenant la densité à 50° ;

2° En faisant un essai d'absorption d'iode.

Les divers saindoux, prélevés dans le commerce, que nous avions à analyser, ne présentant entre eux que des différences de densité minimes, nous avons été conduit à rechercher si les huiles et margarines de coton ne différeraient pas des saindoux sous ce rapport.

Nous avons fait les expériences suivantes :

Dans un bain-marie chauffé à 50°, nous avons placé des éprouvettes contenant différents saindoux, puis les divers produits employés par les fraudeurs, et nous avons obtenu les résultats suivants :

Nom du produit.		Densité à 50°.
Saindoux	maxima	0,8915
	moyenne	0,890
	minima	0,889
Saindoux très rance		0,8895
Oléo-stéarine		0,8885
Graisse de rognon de bœuf		0,8895
Huile de coton nouvelle		0,897
Huile de coton vieille		0,896

Il est donc facile de se rendre compte que le coton seul, parmi les produits employés à la falsification, peut élever la densité du saindoux. Nous avons alors fait des mélanges à 10, 20, 30 0/0, etc., et ces résultats sont venus confirmer nos prévisions. La densité du produit s'élève au fur et à mesure de l'addition de l'huile de coton, comme l'indique le tableau suivant :

Huile de coton nouvelle.	Saindoux.	Densité à 50°.
0	100	0,890
10	90	0,8915
20	80	0,892
30	70	0,8925
50	50	0,894
75	25	0,8955
100	0	0,897

Nous avons cependant eu à analyser un saindoux dont la densité à 50° était 0,897, sans pouvoir déterminer la présence de l'huile de coton par les réactions ordinaires.

La densité du saindoux, comme celle de presque toutes les autres graisses, varie de 0,00064 environ par degré centigrade. Il n'est donc pas inutile, pour éviter les erreurs, d'agiter l'éprouvette avant de procéder à l'expérience, car le saindoux étant mauvais conducteur de la chaleur, l'on trouve fréquemment 1 à 2° de différence entre la température prise à la surface de l'éprouvette et celle que donne le thermomètre plongé au fond. La réaction de Hübel, qui consiste à prendre le pouvoir d'absorption de l'iode par les graisses, nous avait d'abord semblé donner de bons résultats au point de vue quantitatif ; mais la facilité d'ajouter des produits n'absorbant pas d'iode, la diversité des résultats obtenus avec les saindoux purs (par suite de la différence de leur point de fusion), nous ont fait renoncer à ce moyen. Nous avons, en effet, obtenu les chiffres suivants comme nombre de Hübel :

Nom du produit.	Nombre de Hübel.
Saindoux frais	60
Saindoux rance	42,54
Saindoux légèrement rance	48,23
Saindoux américain	66,09
Saindoux préparé par nous	53,34
Oléo-stéarine	22
Huile de coton brute	110
Huile de coton ancienne	114
Huile de coton nouvelle	115

Nous avons alors essayé d'agir directement sur les acides gras; les résultats n'ont pas été meilleurs, mais nous avons été conduit à séparer les acides gras solides des acides gras liquides et à faire agir la liqueur de Hübel seulement sur ces derniers.

La séparation s'effectue assez facilement par le procédé suivant: on pèse 2 grammes d'acide gras, on les introduit dans une fiole conique avec 25 centimètres cubes d'alcool à 95° centigrades, on chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution, puis on ajoute 10 centimètres cubes d'une dissolution chaude d'acétate de plomb dans l'alcool (alcool saturé par l'acétate de plomb et filtré à chaud). Au bout de quelques minutes, le savon de plomb se précipite, mais les acides gras liquides restent dissous dans l'alcool. En effet, une partie des sels de plomb qu'ils forment est décomposée par l'acide acétique mis en liberté, une partie reste dissoute dans l'alcool à l'état d'oléate de plomb. On laisse digérer à la température du laboratoire pendant une heure, puis on plonge la fiole pendant le même temps dans une cuve à eau à 15°. Les acides gras solides sont complètement précipités; on les sépare en filtrant rapidement sur une fiole conique, on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique au liquide filtré et l'on remplit la fiole d'eau chaude.

Les acides gras mis en liberté viennent surnager; ils sont d'abord troubles, mais s'éclaircissent rapidement. (Les acides ainsi obtenus mis dans la glace ne cristallisent pas.) On prélève avec un tube effilé 0gr,2 à 0gr,3 que l'on pèse exactement sur une balance au milligramme et on les introduit dans une fiole bouchée à l'émeri. A l'aide de 10 centimètres cubes d'alcool, on fait couler les acides gras dans la fiole, puis on ajoute 10 à 20 centimètres cubes de la liqueur de Hübel. (Cette liqueur s'obtient en dissolvant 25 grammes d'iode et 30 grammes de bichlorure de mercure dans 1,000 centimètres cubes d'alcool à 95°.) Au bout de deux heures, on titre à l'hyposulfite la quantité d'iode restant dans la liqueur, et l'on calcule l'iode absorbé pour cent de graisse.

Nous avons fait des mélanges de saindoux et de margarine de coton et nous avons obtenu les résultats suivants :

Saindoux frais.	Margarine de coton.	Nombre de Hübel.
100	0	92,71
75	25	107,31
50	50	121,92
25	75	130,17
0	100	144,14

La liqueur de Hübel change très rapidement de titre, et il est nécessaire de prendre sa teneur en iode chaque fois que l'on doit en faire usage. Il nous a même semblé que, par suite de la formation d'iodure de mercure, les résultats obtenus avec une liqueur nouvellement préparée étaient un peu différents de ceux que donne une liqueur ancienne; nous nous proposons, d'ailleurs, d'éclaircir cette question. Quoi qu'il en soit, les résultats que nous avons obtenus variaient entre 88 et 95 comme nombre de Hübel, la majeure partie était comprise entre 92 et 93.

Les saindoux rances donnent des chiffres un peu moins élevés que les saindoux de bonne qualité.

Nous nous proposons de continuer l'étude des corps gras par ce procédé, et nous espérons qu'avec quelques légères modifications nous obtiendrons des résultats absolument précis.

(Travail fait au laboratoire municipal de la ville de Paris.)

N° 123. — Observations sur l'analyse des phosphates; par M. Henri LASNE.

La connaissance de la composition chimique des phosphates naturels est appelée à mon avis non seulement à jeter un grand jour sur le mode de formation de ces minéraux et sur les circonstances qui ont présidé à leur dépôt, mais encore à élucider bien des problèmes ayant trait à la géologie générale.

J'ai donc recherché dans les analyses publiées des termes de comparaison ; mais je n'ai pas tardé à reconnaître que je me trouvais en présence des divergences les plus complètes, et que ces divergences provenaient, à n'en pas douter, des méthodes fautives employées à ces analyses. Les causes d'erreurs sont nombreuses et parfois imprévues, et on ne trouve pas dans les traités d'analyse chimique des guides suffisants sur ce sujet, que je n'ai vu nulle part exposé dans son ensemble.

Avant de poursuivre le travail que je m'étais proposé, j'ai donc

dû rechercher les causes d'erreur et les éviter : il ne sera peut-être pas inutile de publier les observations que j'ai faites à cet égard.

Tous les phosphates naturels contiennent du fluor, à l'état de fluorure de calcium, combiné au phosphate de chaux. Ce qui prouve qu'il en est bien ainsi, c'est qu'on ne peut dissoudre le phosphate sans le fluorure par des acides faibles qui n'attaqueraient pas ce dernier pris isolément. Une quantité équivalente de silice est en même temps amenée en solution. Si l'on évapore cette solution, une partie du fluor se dégage en même temps que l'acide chlorhydrique ; mais ce dégagement ne se complète que par l'évaporation à sec, qu'il est bon de répéter une seconde fois après avoir mouillé le résidu. La silice dissoute distille en même temps que le fluor. La présence de la silice faussant tous les dosages, il est indispensable de faire cette opération trop souvent négligée.

Quand on ne recherche que l'acide phosphorique, il n'y a nul inconvénient à opérer dans la porcelaine ; mais alors on peut remarquer que les capsules sont très rapidement attaquées. Il résulte de cette simple observation que la dissolution et l'évaporation à sec doivent se faire dans le platine quand on veut procéder à l'analyse complète ou même simplement doser l'alumine. Après ces remarques préliminaires, je passerai en revue les différentes substances qu'on rencontre habituellement dans les phosphates, pour exposer à propos de chacune d'elles les causes d'erreurs possibles, ou les vérifications auxquelles je me suis livré, enfin les méthodes auxquelles je me suis arrêté.

I. *Eau d'hydratation, matières organiques, acide carbonique.* — La somme de ces trois substances s'évalue en calcinant la matière au rouge blanc. La seule recommandation est de chauffer très progressivement dans un creuset fermé, car la plupart des phosphates décrépitent. On n'ouvre le creuset qu'à la fin de l'opération.

Tous les phosphates d'origine sédimentaire que j'ai rencontrés jusqu'à présent contiennent une assez forte proportion d'une matière organique brune, soluble dans les alcalis, les carbonates alcalins, l'ammoniaque caustique, et se précipitant, au moins en majeure partie, par la neutralisation : généralement cette matière organique renferme un peu d'azote. Jusqu'à présent, je ne me suis pas occupé de la doser à part, de l'isoler et de l'analyser.

On déduit simplement de la somme de ces trois substances l'acide carbonique dosé par un des procédés connus. Je dois faire

observer que si on emploie la méthode fondée sur la perte de poids de l'appareil à dégagement, il faut prendre soin de ne pas chauffer trop fortement la matière en présence de l'acide azotique, sans quoi il se produit un dégagement de produits nitreux qui ne sont qu'incomplètement retenus par le lavage imparfait qui s'opère dans l'acide sulfurique et faussent ainsi le dosage. Le dosage de l'acide carbonique ayant une grande importance dans le calcul ultérieur de l'analyse, je préfère l'absorber dans des tubes tarés comme dans une analyse organique.

II. *Résidu insoluble.* — Il suffit de reprendre par l'acide chlorhydrique fort, puis par l'eau, à chaud, le résidu de l'évaporation à sec et de filtrer. Mais il convient de faire observer que le fluor a entraîné une partie de la silice, qui échappe ainsi au dosage. Or, j'ai vérifié d'une part qu'il ne restait pas de fluor dans le résidu insoluble, ni dans la solution quand on a évaporé à sec à deux reprises ; de l'autre, que la proportion de fluor et de silicium, dosés dans le liquide distillé recueilli, correspondait à la formule $SiFl^2$. Par exemple, j'ai trouvé :

Fluorure de calcium	0,0525
Silice	0,0220
Silice calculée	0,0202

Le petit excès de silice est dû à la dissolution du verre par la soude caustique. Il convient donc d'*ajouter au résidu insoluble la quantité de silice calculée d'après le dosage du fluor*. Le cas ne s'est pas encore présenté où il ne soit pas resté de résidu siliceux insoluble; alors la règle précédente ne devrait évidemment pas être appliquée sans examen : on devrait ajouter à l'attaque un poids connu de silice précipitée pure, et défalquer ensuite ce poids du résidu insoluble trouvé, augmenté comme il est dit. Ce résidu insoluble, après calcination, est généralement absolument blanc : on peut l'analyser comme un silicate quelconque. Il ne contient ni chaux, ni oxyde de fer, mais seulement la silice, l'alumine et les alcalis. Ces derniers s'y trouvent même en presque totalité : la faible proportion qu'on rencontre dans la solution semble n'y avoir été amenée que par l'action du fluor; elle est le plus souvent négligeable.

III. *Fluorure de calcium.* — La méthode que j'ai indiquée l'année dernière (1) me donne toute satisfaction. Je rappelle qu'elle consiste à dégager le fluor à l'état de fluorure de silicium, en chauf-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. 50, p. 167.

fant la matière mélangée de sable avec l'acide sulfurique concentré, à recueillir les gaz dans la soude caustique, faire bouillir pour transformer le fluosilicate en un mélange de fluorure et de silicate, séparer la silice et doser le fluor à l'état de fluorure de calcium. Je dois attirer cependant l'attention sur la présence fréquente du fluor dans l'acide sulfurique du commerce : cela tient à ce que la gangue des pyrites contient souvent des fluorures, et j'ai souvent remarqué que les aréomètres employés au contrôle de la fabrication dans les chambres de plomb sont rapidement attaqués au point d'être mis hors d'usage. Il est facile de préparer des réactifs convenables en maintenant pendant cinq à six heures à la plus haute température possible un mélange d'acide sulfurique concentré et de sable, préalablement lavé à l'acide chlorhydrique et calciné. L'acide sulfurique parvient ainsi à la plus haute concentration possible ; le sable lavé et séché est également privé de fluor s'il en contenait primitivement. On vérifiera la pureté des réactifs ainsi obtenus par une opération à blanc.

Pour la rapidité de l'attaque, il est bon d'employer assez d'acide sulfurique pour dissoudre à chaud le sulfate de chaux formé, et de chauffer aussi haut qu'il est possible, sans toutefois distiller de produits liquides. Dans ces conditions, trois heures sont suffisantes pour dégager la quantité de fluor correspondant à $0^{gr},2$ de fluorure. Nul inconvénient d'ailleurs à prolonger le chauffage plus longtemps.

Le *chlorure de calcium* remplace parfois, mais toujours en faible proportion, le fluorure. Il est facile de le doser par les méthodes connues, en attaquant préalablement la matière par l'acide azotique étendu et froid.

IV. Les autres substances se dosent sur la solution obtenue de l'attaque évaporée à sec. On amène les liqueurs réunies aux eaux de lavage à un volume connu et on en prélève des parties aliquotes correspondant aux poids qu'on veut employer pour chaque dosage.

Acide phosphorique. — A moins que le phosphate ne soit très pauvre, j'emploie $0^{gr},5$ de matière. J'ajoute à la solution 30 centimètres cubes de solution citrique à 330 grammes par litre, 75 centimètres cubes d'ammoniaque à 22° et 20 centimètres cubes d'une solution de chlorure de magnésium ammoniacal, correspondant à 50 grammes de carbonate de magnésium par litre. Agiter vivement à plusieurs reprises et filtrer après douze heures de repos ; peser à l'état de pyrophosphate, après lavage à l'eau ammoniacale au quart.

C'est la méthode connue; mais on l'a si souvent critiquée que j'ai cru devoir la soumettre à un contrôle sévère. Pour cela, j'ai préparé d'abord du phosphate ammoniaco-magnésien pur au moyen de phosphate de soude et de chlorure de magnésium ammoniacal. Ce produit a été soigneusement lavé et séché au dessiccateur. A la calcination il a fourni : pyrophosphate de magnésium 0/0 : 46,17; 46,15; 46,20; moyenne : 46,173. Ce résultat est notablement supérieur à celui que devait fournir le composé $2MgO.AzH^4O.PHO^5.12HO$; j'ai vérifié pourtant l'absolue pureté du produit qui ne contient ni chaux ni soude. L'excès de poids doit être attribué à une dissociation qui se produit pendant la dessiccation, et en raison de laquelle un peu d'ammoniaque et d'eau se dégagent.

Les expériences suivantes ont été faites uniformément sur $0^{gr},500$ du produit, qui doivent fournir, d'après ce qui précède, $0^{gr},2309$ de pyrophosphate.

	Poids du précipité.
1. Le produit a été traité comme il est indiqué ci-dessus.....	0,2310
2. Même traitement, mais, après filtration et lavage, on a redissous et précipité à nouveau	0,2310
3. Même traitement qu'au n° 2, avec cette différence que les deux précipitations ont été faites sans addition d'un excès de sel de magnésie................................	0,2070
4. Même traitement qu'au n° 1, après addition de $0^{gr},2$ de CaO et de $0^{gr},1$ de Fe^2O^3, tous deux à l'état de chlorure......	0,2310
5. Même traitement, après addition de $0^{gr},5$ de CaO et de $0^{gr},2$ de Fe^2O^3, tous deux à l'état de chlorure...........	0,2317
6. Même traitement, après addition de $0^{gr},04$ de NaFl et de $0^{gr},5$ de CaO à l'état de chlorure......................	0,2325
7. Même traitement, après addition de $0^{gr},05$ de silice et de $0^{gr},25$ de CaO, tous deux en solution chlorhydrique.....	0,2680
8. Même traitement, après addition de $0^{gr},05$ de silice et de $0^{gr},25$ de CaO, tous deux en solution chlorhydrique, et de $0^{gr},04$ de NaFl................................	0,2650
9. Même traitement, après addition du liquide distillé de l'attaque de $0^{gr},5$ de phosphate par l'acide chlorhydrique et de $0^{gr},25$ de CaO à l'état de chlorure.................	0,2410

Les conséquences qui se dégagent de ces essais sont les suivantes :

1° Le dosage de l'acide phosphorique séparé à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien et pesé à l'état de pyrophosphate de magnésium est aussi exact qu'il est possible de l'espérer;

2° La présence de la chaux et du sesquioxyde de fer, même en quantité bien plus grande que celle qui existe dans le poids de phosphate habituellement employé à l'analyse, n'a aucune influence sensible. Il n'est pas possible d'affirmer que l'excédent du poids de l'expérience 4, soit 0gr,0008, est bien dû à l'excès de chaux, presque triple, et à l'excès de fer, décuple, de ce que les phosphates contiennent le plus souvent : c'est dans la limite des erreurs ;

3° L'influence du fluorure est au moins douteuse. Le petit excès de poids de 6, soit 0gr,0016, pouvant tenir à ce que le fluorure a attaqué le verre dans la liqueur acide, avant la précipitation, et dissous de la silice ;

4° La silice en solution fausse en effet le dosage dans une très forte proportion, puisque à 0gr,050 de silice donnent au précipité un excès de poids de 0gr,0371 ; la présence simultanée du fluorure semble diminuer cet excédent, qui n'est plus dans l'expérience 8 que de 0gr,0341 ;

5° Pour que le dosage soit exact, il est nécessaire que la liqueur contienne un très fort excès de magnésie ; sans quoi un équilibre s'établit, en vertu duquel une partie de l'acide phosphorique et de la magnésie reste simultanément en solution. Pour le démontrer, il suffit de partager les liqueurs filtrées provenant du n° 3 en deux parties, d'ajouter à l'une d'elles de l'acide phosphorique, à l'autre du chlorure de magnésium ; des deux côtés on obtient un précipité. Dans l'expérience précitée, il a été perdu une quantité d'acide phosphorique correspondant à 0,0239 de pyrophosphate, soit 0gr,012 par chaque précipitation (250cc y compris les eaux de lavage). La méthode souvent recommandée et qui consiste à redissoudre le précipité obtenu d'abord et à le précipiter à nouveau par simple addition d'ammoniaque est donc éminemment vicieuse et conduit à des pertes importantes : ce qui précède démontre d'ailleurs que cette seconde précipitation est parfaitement inutile ;

6° L'addition du liquide distillé d'une attaque de phosphate fausse le dosage, comme le montre l'expérience 9, et cela tient sans aucun doute à la quantité de silice qu'il renferme en solution. J'ai fait à ce sujet une autre expérience que voici : deux échantillons de phosphate naturel ont subi chacun deux traitements différents ; une première fois ils ont été attaqués à l'acide étendu et à froid, afin d'exagérer l'erreur qui était prévue ; une seconde, l'attaque a été évaporée à sec à deux reprises.

Les poids des précipités ont été trouvés les suivants :

	I.	II.
Attaque à froid à l'acide faible....	0.262	0.269
Évaporation à sec...............	0.246	0.250
Matières étrangères accompagnant le premier précipité............	0.016	0.019

D'ailleurs, cette erreur est variable, ainsi qu'il est facile de le comprendre, suivant qu'on attaque avec de l'acide plus ou moins concentré et qu'on fait bouillir plus ou moins longtemps ; on pèse alors une quantité plus ou moins grande de silice avec le pyrophosphate de magnésium.

L'évaporation à sec des liqueurs lève toutes les objections et rend inutile l'emploi des liqueurs titrées, sujettes à de nombreuses incertitudes et ne donnant pas un degré de précision égal à celui qu'on peut obtenir par les pesées.

L'acide molybdique rend de grands services dans certains cas sur lesquels j'aurai occasion de revenir, en particulier pour séparer de très faibles quantités d'acide phosphorique ; mais j'estime qu'il n'est pas d'un usage commode dans le cas habituel, parce que, pour assurer la précipitation complète, il est nécessaire d'ajouter un excès considérable de réactif, et de laisser digérer un temps fort long. Généralement cette méthode conduit à des pertes, et je suis confirmé dans cette manière de voir par les résultats obtenus comparativement par les chimistes allemands, qui emploient, on le sait, la méthode Sonnenschein : ces résultats sont notablement trop faibles.

Acide sulfurique. — Je n'ai rien à ajouter à ce que chacun connaît : la proportion d'acide sulfurique étant généralement très faible, opérer sur 1 gramme ou même 2 grammes.

V. *Chaux, magnésie, oxyde de fer, alumine.* — Ces différents corps se doseront sur une partie aliquote de la liqueur filtrée représentant 0gr,5 à 1 gramme, suivant les cas. On commence par peroxyder le fer, s'il y a lieu, par l'addition de quelques gouttes d'eau de brome, dont on chassera l'excès par l'ébullition.

Je n'insisterai pas sur les difficultés bien connues que présente la séparation de ces substances en présence de l'acide phosphorique. Je rappellerai seulement que le procédé au molybdate d'ammoniaque ne résout pas la question pratiquement. Non seulement la séparation de l'acide phosphorique en grande quantité est pénible, comme je l'ai déjà dit, mais cette séparation opérée, on possède une liqueur renfermant un poids d'acide molybdique égal à 60 fois

au moins celui des substances à doser : il faut d'abord s'en débarrasser par l'acide sulfhydrique, au sein d'une liqueur très chargée d'acide azotique, ce qui est un grand embarras. On peut tourner partiellement cette difficulté comme je l'indiquerai plus loin, mais non la lever complètement. Dans tous les cas, les liqueurs où on est obligé d'opérer sont des solutions relativement concentrées d'azotate d'ammoniaque, ce qui n'est pas sans inconvénient.

1° On a recommandé de précipiter la chaux par l'oxalate d'ammoniaque à froid, en liqueur faiblement acétique. J'ai fait varier les conditions d'acidité et de dilution de toutes les façons possibles, sans arriver jamais ni à une précipitation complète, ni à un précipité exempt d'acide phosphorique, de fer et d'alumine. De plus, le précipité d'oxalate obtenu dans ces conditions est très difficile à filtrer. Dans les cas les plus favorables, il restait de 1/10 à 1/20 de la chaux en solution. Je crois que de nombreuses erreurs sont dues à l'emploi non contrôlé de cette méthode.

Voici, après bien des tâtonnements, la marche que j'ai adoptée : la liqueur acide est additionnée d'un excès d'oxalate d'ammoniaque, soit une fois et demie à deux fois la quantité jugée nécessaire, de quelques gouttes d'une solution à 1/2000 de phtaléine du phénol, puis d'ammoniaque jusqu'à neutralisation exacte : on fait bouillir. Le précipité d'oxalate de chaux impur ainsi obtenu est relativement facile à filtrer; il contient presque toute la chaux, mais entraine un peu d'acide phosphorique combiné à la chaux, l'oxyde de fer et l'alumine. Je n'ai pas remarqué qu'il entraînât jamais de magnésie, la liqueur étant suffisamment riche en sels ammoniacaux. On le calcine, soit à aussi basse température que possible, pour le peser à l'état de carbonate de chaux; soit au chalumeau, pour obtenir de la chaux caustique. Pour plus de sûreté, je suis même d'avis de faire successivement les deux pesées. Dans tous les cas, on le redissout dans l'acide chlorhydrique et on précipite cette solution par l'ammoniaque en excès, qui sépare la petite quantité de phosphates entraînés, qu'on recueille et qu'on pèse pour en retrancher le poids. On conserve ce précipité dans la capsule où il a été calciné.

La solution séparée de l'oxalate de chaux est alors additionnée d'un léger excès d'ammoniaque et portée à l'ébullition. Il se sépare encore un précipité contenant des phosphates de fer et d'alumine, et parfois un peu de chaux. On le recueille, on le calcine dans la même capsule, et il est bon de prendre le poids total : on est ainsi fixé sur le poids maximum de l'acide phosphorique contenu dans

le tout, qui est au plus égal à la moitié du poids des précipités réunis. La dissolution s'effectue facilement à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré. On transvase dans une capsule de porcelaine et on évapore après addition d'acide azotique jusqu'à expulsion du chlore. On ajoute alors une solution azotique de molybdate d'ammoniaque, en quantité qu'il est facile de calculer d'après le poids approximatif d'acide phosphorique déterminé ci-dessus. Il faut laisser digérer au moins vingt-quatre heures à une douce chaleur. On filtre, et dans la liqueur filtrée on ajoute un léger excès d'ammoniaque et on fait bouillir. L'oxyde de fer et l'alumine ainsi précipités entraînent de l'acide molybdique.

Dans la liqueur filtrée, on précipite ce qui reste de chaux par l'oxalate d'ammoniaque. Généralement le précipité est très faible sans être négligeable; il est exempt d'acide molybdique. On le pèsera après calcination pour l'ajouter à la différence déjà trouvée. Voici un exemple des chiffres obtenus par cette manière d'opérer :

	Carbonate.	Chaux caustique.
1er précipité d'oxalate	0.370	0.210
Phosphates à retrancher	0.004	0.004
	0.366	0.206
2e précipité d'oxalate	0.009	0.005
Total	0.375	0.211

L'équivalence des deux chiffres est une garantie de l'exactitude de l'évaluation : la moindre quantité de magnésie la fausserait complètement.

Cette méthode, dont la description paraît un peu compliquée, est en réalité fort simple, et aucune autre ne permet, à mon avis, la même exactitude. Dans ce qui précède, les autres substances sont d'ailleurs amenées à un état favorable à leur dosage.

2° La quantité de magnésie contenue dans les phosphates naturels est généralement très faible, et quand il en est ainsi, il n'y a pas lieu de craindre qu'elle se trouve partiellement entraînée dans le précipité d'oxalate de chaux, à la condition que la liqueur contienne en quantité suffisante des sels ammoniacaux. Il suffit donc d'ajouter à la liqueur qu'on a séparée des phosphates de fer et d'alumine, et qui contient un grand excès d'acide phosphorique, 1/3 de son volume d'ammoniaque et d'abandonner au repos après agitation. Il est bon cependant d'additionner le mélange d'un peu d'acide citrique, ce qui rend le précipité plus grenu.

Si l'oxalate de chaux avait entraîné de la magnésie, on en serait averti par la non-équivalence du poids du carbonate et de la chaux

caustique. On devrait alors précipiter à nouveau par l'oxalate la solution de la chaux séparée des phosphates, ne compter comme chaux que le nouveau poids obtenu, et joindre la liqueur filtrée à celle qui contient la plus grande partie de la magnésie. Jusqu'à présent, ce cas ne s'est pas présenté dans mes analyses.

3° Le précipité d'oxyde de fer et d'alumine, contenant un peu d'acide molybdique, est redissous sur le filtre par l'acide chlorhydrique. L'acide molybdique est précipité par l'acide sulfhydrique, ce qui n'offre aucune difficulté en raison de sa faible proportion; puis la liqueur, bouillie et peroxydée, est précipitée à nouveau par l'ammoniaque en léger excès. Le précipité est pesé, puis redissous, et le fer est dosé par le permanganate : on conclut l'alumine par différence.

Sur un égal volume de la solution primitive, on dosera aussi le fer; l'identité des deux résultats fournit un contrôle précieux.

Il arrive fréquemment que les phosphates contiennent du protoxyde de fer, et j'insiste sur l'importance qu'il y a à le doser, car les deux oxydes de fer jouent dans le composé un rôle tout différent. Il faut alors employer une nouvelle prise d'essai et opérer la dissolution à l'abri de l'air avec les précautions habituelles. J'opère dans un ballon jaugé, dans lequel je prélève, avec une pipette à longue tige, un volume connu, après dépôt du résidu insoluble.

VI. — Les autres substances que peuvent contenir les phosphates sont habituellement en quantité excessivement faible.

1° *Alcalis.* — En raison de la très petite quantité qu'on en trouve généralement, je préfère, malgré les critiques qu'on lui a opposées, la méthode à l'eau de baryte, ainsi modifiée : on évapore à sec la solution additionnée d'une quantité d'acide sulfurique suffisante pour transformer les chlorures en sulfates, et on calcine légèrement pour décomposer en partie les sulfates de fer et d'alumine en sous-sulfates insolubles. On reprend par l'eau et on lave avec le moins d'eau possible. On précipite par l'eau de baryte en léger excès, puis, après filtration, cet excès par l'acide carbonique. On évapore à sec dans du platine; on redissout pour séparer un peu de carbonate de magnésie; on évapore à nouveau après addition d'acide chlorhydrique, on pèse et on dose le chlore. Le plus souvent, la quantité trouvée est si faible qu'il y a lieu de douter de la présence des alcalis dans la solution primitive et de se demander s'ils ne proviennent pas du verre dissous au cours des opérations.

2° On rencontre quelquefois, mais toujours en petite quantité, du *manganèse*. C'est généralement à l'état de bioxyde ou d'oxyde

magnétique qu'il se trouve dans la substance à analyser. Amené à l'état de protoxyde en solution chlorhydrique, il accompagne la magnésie dans les séparations. Quand on aura reconnu sa présence, on devra le séparer par le sulfhydrate d'ammoniaque avant de précipiter cette dernière; mais, je le répète, il est rare que cette précaution soit utile. Si, cependant, un produit exceptionnel contenait du manganèse en plus grande abondance, on devrait s'assurer qu'une grande partie n'a pas accompagné le fer et l'alumine.

3° Je n'ai encore rencontré d'*iode* en quantité sensible que dans les phosphates du Quercy. Encore n'est-ce qu'exceptionnellement qu'on peut espérer l'y doser. Il me paraît s'y trouver à l'état d'iodate. Toutefois, ceci demande vérification.

VII. — Dans toutes les analyses que j'ai faites jusqu'ici, j'ai constaté que le chlore, le fluor, les acides phosphorique, sulfurique et carbonique saturent *uniquement et intégralement* la chaux et ses isomorphes, magnésie et protoxyde de fer. Si je signale ce résultat, quelque simple qu'il paraisse, c'est qu'il est en désaccord avec la plupart des analyses publiées jusqu'ici, qui comportent généralement un excès de chaux. C'est ainsi que j'avais moi-même, il y a deux ans, posé la question de savoir quel rôle jouait cet excès de chaux qui paraissait libre. Il s'explique par les différentes causes d'erreurs d'analyse que j'ai signalées, et surtout par l'évaluation du fluor qui est en réalité en proportion bien plus grande qu'on ne le croyait. Cette proportion atteint un équivalent de fluor pour trois équivalents d'acide phosphorique, soit la même composition que l'apatite dans les phosphates de la base du Liasien (Indre) dont j'ai donné l'analyse dans mon étude géologique sur le département de l'Indre. Il en est de même des phosphates du Seiconien (Orville), dont je donnerai la composition dans un prochain travail. Voici enfin l'analyse d'un échantillon de phosphate pris à Saint-Symphorien, près Mons. La matière, séchée au dessiccateur, a pour densité 2,785.

Matière organique et eau combinée..........	6.90
Insoluble (y compris silice entraînée par Fl).	11.25
Acide phosphorique........................	25.71
Acide carbonique..........................	6.40
Acide sulfurique..........................	1.34
Chaux.....................................	38.54
Magnésie..................................	0.65
Alumine...................................	0.90
Sesquioxyde de fer........................	3.70
Fluorure de calcium.......................	4.82
Total..................	100.21

Si l'on compare la somme des équivalents des bases (chaux et magnésie) à celle des acides, on trouve que ces deux sommes ne diffèrent que d'une quantité correspondant à 0,05 0/0 de chaux (en défaut).

En calculant le fluorure de calcium d'après la quantité d'acide phosphorique, on trouve 4,71, soit 0,11 0/0 de moins que n'a donné l'analyse.

Ces erreurs sont de l'ordre des erreurs d'observation.

Il est donc légitime de grouper les résultats ainsi :

Fluophosphate de calcium $CaFl,3(PhO^5,3CaO)$	60.80
Carbonate de calcium	14.50
Sulfate de calcium	2.60
Eau, argile et matières organiques	22.70

(La magnésie est remplacée par son équivalent de chaux.)

Je dois ajouter dès à présent que certains échantillons m'ont paru contenir un peu trop de fluor : ces échantillons proviennent du Gault (Grandpré) ou du Bois-d'Havré, près Mons. Ils sont tous colorés en *vert* par la *glauconie*, et cela me donne à penser que l'excès du fluor fait partie de la gangue, ce que je chercherai à vérifier expérimentalement.

Quoi qu'il en soit, je puis dire dès aujourd'hui que le fluorure joue un rôle important dans la constitution des phosphates naturels, qu'il est combiné et non mélangé fortuitement comme le sulfate et le carbonate.

De là à lui attribuer un rôle, méconnu jusqu'à présent, analogue à celui du phosphore, dans la végétation et dans tous les phénomènes de la vie, il n'y a qu'un pas. C'est une question que je compte soumettre à l'expérience, et je n'en parle ici qu'afin de prendre date.

N° 124. — Observation sur le dosage de l'acide phosphorique dans les scories Thomas et sur un phosphate ferrique quadrihydraté; par M. G. ARTH.

Ayant eu l'occasion d'analyser des scories de déphosphoration Thomas, j'ai voulu employer pour le dosage de l'acide phosphorique la précipitation par le molybdate d'ammoniaque. Ce procédé est indiqué par plusieurs auteurs ; les uns ajoutent la solution molybdique au liquide chlorhydrique, sans éliminer la silice qui peut être dissoute (Hennepohl, *Chem. Ztg.*, t. **11**, p. 1089) ; d'autres éliminent la silice, mais opèrent également en présence d'acide chlorhydrique (Vogel, *Rep. anal. Chem.*, t. **7**, p. 568).

Or, on sait que, pour séparer l'acide phosphorique sous forme de phospho-molybdate d'ammoniaque avec le plus de sécurité, il faut se débarrasser préalablement de la silice et de l'acide chlorhydrique en transformant les bases en nitrates. J'ai donc évaporé à siccité le produit de l'attaque de la matière, faite à l'aide de l'acide chlorhydrique, et j'ai séparé la silice par le procédé connu ; quant au liquide filtré, je l'ai évaporé avec de l'acide azotique pour me débarrasser du chlore, afin de me placer dans les meilleures conditions possibles, suivant en cela les recommandations de M. Müntz (*Encyclop. de Frémy*, anal. des mat. agricoles), où il est dit d' « évaporer à sec à deux ou trois reprises jusqu'à ce que le chlore soit éliminé ; dans la liqueur azotique, on verse le nitromolybdate d'ammoniaque, etc. ».

Voici ce que j'ai constaté en suivant ces prescriptions avec la scorie mise en œuvre. Quand l'acide chlorhydrique est près de disparaître, ordinairement pendant la deuxième opération avec l'acide azotique, il se forme dans la liqueur concentrée un précipité jaune grenu dont la quantité augmente de plus en plus et qu'il est impossible de redissoudre dans l'acide azotique étendu ou concentré, froid ou chaud.

Ce précipité renfermant de l'acide phosphorique, on ne peut donc avoir une solution azotique renfermant tout le phosphore, et, par suite, le procédé indiqué ne peut servir dans ce cas ; au moins ne peut-on effectuer le dosage en une seule opération (1).

Ayant cherché la composition de ce produit jaune insoluble dans l'acide azotique, j'ai trouvé que c'est un *phosphate ferrique* répondant à la formule $Fe^2Ph^2O^8.4H^2O(Fe^2O^3.Ph^2O^5.4H^2O$, lorsqu'il a été séché à 100-105°.

	Trouvé.	Calculé.
Fe^2O^3	41.617	42.78
P^2O^5	37.152	37.97
H^2O	18.470	19.25

Ce sel se dissout dans l'acide chlorhydrique fort surtout lorsqu'on élève la température.

D'après la formule établie plus haut, ce phosphate aurait donc même composition que celui qui est obtenu en précipitant un sel ferrique neutre par du phosphate bisodique et dont l'analyse a été faite par Rammelsberg, Debray, etc. (*Gmelin*, t. 3, p. 327, édition de 1875). Mais ce dernier diffère notablement du produit jaune que j'ai obtenu et dont je n'ai pas trouvé mention dans les auteurs.

(1) La scorie en question renfermait 13.85 0/0 d'acide phosphorique.

Le phosphate précipité se dissout facilement dans les acides minéraux, même dilués; il commence déjà à perdre de l'eau vers 110°, tandis que l'autre est infiniment moins soluble et ne perd pas d'eau à 110°.

Les deux sels paraissent cependant renfermer le même acide phosphorique, car si on les traite par une lessive froide de potasse ou de soude, ils sont attaqués, avec une facilité inégale il est vrai, et le phosphate alcalin filtré, acidifié par l'acide acétique, fournit dans les deux cas un précipité jaune avec l'azotate d'argent. Mais il est facile de remarquer que les peroxydes de fer obtenus dans cette décomposition sont loin d'être identiques. Celui qui provient du phosphate précipité est brun foncé, volumineux, floconneux; l'autre, qui provient du phosphate jaune, est plus clair, presque rouge, plus compact, et ressemble à certains colcothars.

Ces deux composés diffèrent également par leur chaleur de formation; une expérience préliminaire a permis de le constater.

D'après cela, il paraît naturel de supposer que ces deux phosphates sont des modifications allotropiques du même composé, offrant des différences analogues à celles que présentent les diverses variétés du peroxyde de fer lui-même, au point de vue de la solubilité, par exemple.

Il est, d'ailleurs, facile de préparer ce sel jaune en partant du perchlorure de fer et du phosphate disodique purs. Il suffit, pour cela, d'évaporer une solution de perchlorure de fer avec une solution de phosphate sodique et un assez grand excès d'acide azotique, les deux sels étant dans le rapport de 4 molécules environ du premier pour une du second. Lorsque le liquide devient épais, le dépôt du phosphate jaune est abondant.

Dans les opérations analytiques, ce sel doit donc prendre naissance lorsque la substance renferme une certaine quantité de peroxyde de fer par rapport à l'acide phosphorique, comme cela peut être le cas dans certaines scories de déphosphoration, lorsque le protoxyde de fer qu'elles contiennent subit l'action de l'acide azotique.

Par évaporation d'un mélange de perchlorure de fer, de phosphate de sodium et d'acide azotique, j'ai, en outre, obtenu un phosphate blanc rosé, également insoluble dans l'acide azotique, mais que je n'ai pas encore pu reproduire à volonté par ce procédé. Ce sel renferme également 4 molécules d'eau et fournit, sous l'action des alcalis dissous, un peroxyde de fer différent de ceux que l'on obtient avec les deux composés dont il est question

précédemment. Ce serait, par conséquent, une troisième modification du phosphate triferrique quadri-hydraté. Il est probable que ce dernier produit est le sel obtenu par Erlenmeyer en faisant bouillir certains autres phosphates ferriques avec de l'eau, ou en traitant du peroxyde de fer par de l'acide phosphorique à 48 0/0. (Erlenmeyer, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. **194**, p. 194.)

N° 125. — Sur le dosage simultané du saccharose et du raffinose dans les produits commerciaux; par **M. L. LINDET.**

Depuis longtemps on a constaté la présence du raffinose dans les sous-produits de la fabrication du sucre, dans les mélasses, dans les sucres roux, auxquels on a donné en général le nom de sucres pointus, à cause de la forme cristalline spéciale qu'ils affectent et qu'ils doivent à la présence de ce raffinose.

Cette constatation a été faite pour la première fois par Loiseau (1876), qui est parvenu à extraire ce sucre de la mélasse ; depuis, M. Boivin, M. Scheibler, MM. Tollens et Rischbiet l'ont également obtenu, et en ont étudié les propriétés principales.

Les expérimentateurs qui ont eu entre les mains cette matière sucrée n'ont pu jusqu'ici définir un procédé d'analyse qui permît d'une façon certaine de doser le raffinose en présence du saccharose.

La méthode qui paraît la plus simple consiste à faire sur le mélange des deux sucres ce que Clerget a fait sur le saccharose, c'est-à-dire prendre la rotation de la liqueur sucrée avant et après inversion par les acides et en déduire au moyen de deux équations à deux inconnues les poids de sucre et de raffinose. MM. Pellet, Reichardt et Sittmann, Sidersky, Creydt, Alberda, Gunning et d'autres ont préconisé cette manière de faire. Elle serait excellente si le pouvoir rotatoire du raffinose inverti était constant comme celui du saccharose inverti ; mais ce pouvoir rotatoire, on le voit, au contraire, varier avec les quantités d'acide que l'on emploie, avec le temps nécessaire à l'inversion, avec la température à laquelle on porte le liquide sucré, et au dire des auteurs même, au dire des chimistes de raffinerie et de distillerie, il ne saurait fournir la base d'un procédé exact.

D'autres procédés ont été proposés, dont la valeur est peut-être plus contestable encore.

Le raffinose étant assez soluble dans l'alcool méthylique absolu, Scheibler a imaginé de traiter le sucre ou la mélasse par de l'alcool méthylique absolu, saturé de sucre, puis de polariser. L'augmentation de la rotation serait due alors à la présence du raffinose seul. Mais les mélasses et les sucres roux sont difficiles à dessé-

cher, on hydrate l'alcool méthylique, et par conséquent on dissout du saccharose qui influe également sur le rayon polarisé.

Lippmann a conseillé d'invertir les sucres en présence de l'alcool éthylique absolu, chargé de la quantité d'eau strictement nécessaire pour transformer les saccharoses en glucoses. Le saccharose inverti n'ayant pas de pouvoir rotatoire dans l'alcool absolu, la déviation serait due au raffinose ou plutôt à ses produits d'inversion.

Enfin, Creydt profite de la propriété qu'offre le raffinose de se transformer en acide mucique, pour déduire du poids de ce corps le poids du raffinose cherché. Mais l'auteur reconnaît lui-même que les nombres ne sont pas constants et qu'ils dépendent de la quantité de raffinose et de saccharose en présence, et que l'on ne peut faire usage de ce procédé qu'en ayant recours à des tables de correction.

Comme on le voit, ces diverses méthodes sont impuissantes à assurer des dosages exacts du raffinose en présence du saccharose, et comme la question au point de vue du raffinage des mélasses, de la sucrerie, au point de vue de la distillerie de mélasses, offre une grande importance, puisque le raffinose n'est pas du sucre et qu'il ne fournit pas une quantité d'alcool proportionnelle à son pouvoir rotatoire, j'ai cru intéressant de m'occuper de cette question et de rechercher un procédé qui permît d'obtenir des résultats rigoureux.

C'est à quoi je suis parvenu, en perfectionnant la méthode qui repose sur la polarisation des jus sucrés avant et après inversion, mais en substituant à l'inversion en présence de l'acide seul l'inversion en présence de l'acide et du zinc en poudre.

Cette poudre de zinc que j'ajoute à la liqueur sucrée joue, dans ces circonstances, un rôle des plus intéressants. Dans les procédés ordinaires, en effet, l'acide employé, après avoir agi sur les sucres pour les invertir, attaque ensuite les produits d'inversion, et les transforme peut-être en glucoses à rotation moins élevée, en acides gluconique, glucique, etc. Dans le procédé d'inversion en présence du zinc, le métal joue le rôle de modérateur. La lenteur relative avec laquelle il s'attaque donne à l'acide le temps d'invertir les sucres, et j'ai constaté que ce même acide, se trouvant en présence du zinc et des sucres invertis, attaquait l'un de préférence aux autres. Les sucres s'invertissent, l'acide est saturé par le zinc, et de nouvelles additions d'acide (à la condition qu'il y ait un excès de zinc) dissolvent le métal et laissent inaltérés les sucres invertis.

J'ai voulu essayer le procédé que j'ai l'honneur d'exposer à la Société chimique, en comparaison avec l'un des procédés recommandés en Allemagne, celui de M. Creydt.

Cet auteur conseille, pour produire l'inversion des sucres, de chauffer les liqueurs sucrées avec 10 0/0 d'acide pendant un quart d'heure à 67-70°. En suivant au pied de la lettre les prescriptions précédentes, j'ai obtenu comme pouvoir rotatoire du raffinose inverti 53°,6, nombre qui se rapproche beaucoup de celui de 53°, qui sera indiqué plus bas.

Mais je n'ai pu m'écarter de ces prescriptions sans obtenir aussitôt des résultats contradictoires.

Si, au lieu de chauffer à 67-70°, on chauffe pendant le même temps, avec la même quantité d'acide, à 80-83°, on obtient comme pouvoir rotatoire du raffinose inverti 46°,8 au lieu de 53°; si, maintenant la température de 67-70° pendant un quart d'heure, on double la quantité d'acide, le pouvoir rotatoire s'abaisse à 49°,2; si, enfin, conservant la température et la dose d'acide, on prolonge d'un quart d'heure la durée de la chauffe, le pouvoir rotatoire devient 48°,4.

La nouvelle méthode est beancoup moins délicate; tout d'abord l'inversion se fait, non pas à 67-70°, mais à 100°, c'est-à-dire à la température du bain-marie bouillant, température qu'il est facile de maintenir constante.

La dose d'acide n'a pas d'importance; en chauffant en effet avec une quantité d'acide double de celle qui me servait habituellement, j'ai obtenu exactement la même rotation dans un cas que dans l'autre.

Enfin, la durée de la chauffe est indifférente également, et j'ai pu, comme le montrent les exemples suivants, faire l'addition d'acide, en dix minutes, en quarante-cinq minutes, en une heure et demie, sans pour cela faire varier les résultats.

	Rotation primitive.	Rotation après inversion pendant		
		10 minutes.	45 minutes.	1 h. 30 m.
I. Raffinose...........	14°,6	7°,50	7°,40	7°,50
II. Raffinose...........	17°,1	8°,75	8°,85	8°,85
III. Saccharose.........	23°,4	—6°,95	—7°,15	—7°,00

J'ai dû, cependant, pour préciser le procédé, prendre des nombres et des temps moyens, et voici les conditions auxquelles je me suis arrêté.

La liqueur sucrée à 10 ou 20 0/0, contenant le raffinose et le saccharose, est placée dans une fiole au sein du bain-marie bouillant ; elle est additionnée de 20 0/0 environ de zinc en poudre, et quand la fiole a pris la température de la vapeur, on fait tomber, portions par portions, 20 0/0 environ d'acide chlorhydrique, additionné de son volume d'eau.

On a pris la rotation avant inversion, on la prend après inversion, et par les deux équations suivantes, on peut résoudre le problème.

On a, en effet, deux équations, où p et p' représentent les poids de sucre et de raffinose contenus dans le volume V, ρ et ρ' les rotations avant et après inversion, α et α' les pouvoirs rotatoires du sucre (67°,3) et du raffinose (103°,6), β et β' les pouvoirs rotatoires du sucre inverti (—20°,1) et du raffinose inverti (+53°) ;

$$p+p'=\rho\frac{V}{\left[\left(\frac{p}{p+p'}\right)\alpha+\left(\frac{p'}{p+p'}\right)\alpha'\right]l}\quad\text{et}\quad p+p'=-\rho'\frac{V}{\left(-\frac{p}{p+p'}\beta+\frac{p}{p+p'}\beta'\right)l}.$$

Ces deux quantités étant égales, on tire :

$$p=p'\frac{\rho\beta'+\rho'\alpha'}{\rho\beta-\rho'\alpha}.$$

Transportant la valeur de p dans une des équations, on obtient p', puis p.

En faisant usage de ces formules, j'ai obtenu les résultats suivants sur des mélanges artificiels de sucre et de raffinose :

		Proportion.	
		Employée.	Trouvée.
I.	Raffinose	0.65	0.66
	Saccharose	16.74	16.61
II.	Raffinose	1.21	1.23
	Saccharose	15.35	15.24
III.	Raffinose	1.67	1.51
	Saccharose	14.15	14.28

L'exactitude de la méthode étant démontrée, il ne s'agissait plus que d'en faire usage pour doser le raffinose et le saccharose dans les bas produits de l'industrie sucrière. Il suffit, dans ce cas, de dissoudre la mélasse ou le sucre dans l'eau, de déféquer au moyen du sous-acétate de plomb, de passer au saccharimètre, d'en prendre une partie aliquote, de la traiter, comme il est dit plus

haut, par le zinc et l'acide chlorhydrique, et, après filtration, de polariser de nouveau.

	Sucres pointus.		Mélasses de sucrerie.	
	I.	II.	I.	II.
Raffinose 0/0.........	6.57	5.76	13.18	11.09
Saccharose 0/0.......	84.59	81.50	53.56	48.79

Je dois ajouter que certains chimistes, habitués à prendre une quantité de sucre ou de mélasse représentant 16,19, à déféquer, et à étendre à 100 centimètres cubes, de façon à lire directement au saccharimètre, aux degrés dits saccharimétriques, la quantité de sucre pur que contient la matière, préféreront ne pas se servir de la formule générale que j'ai donnée plus haut. Ils pourront alors appliquer les formules de Creydt, où S représente la quantité de sucre, R la quantité de raffinose, A la polarisation directe, C la différence des polarisations,

$$S = \frac{C - 0.493A}{0.827} \quad \text{et} \quad R = \frac{A - S}{1.57},$$

qui devront alors être modifiées légèrement, les chiffres que j'ai trouvés pour le pouvoir rotatoire du raffinose et du raffinose inverti étant légèrement différents :

$$S = \frac{C - 0.489A}{0.801} \quad \text{et} \quad R = \frac{A - S}{1.54}.$$

N° 126. — Sur le chromite de zinc et le chromite de cadmium ; par G. VIARD.

Les combinaisons cristallisées du sesquioxyde de chrome avec la magnésie et divers protoxydes, véritables spinelles chromés, ont été obtenues pour la première fois par Ebelmen qui leur donna le nom de chromites. Il les préparait par sa méthode classique : dissolution des oxydes dans l'acide borique et évaporation du dissolvant à haute température. Il obtint ainsi les chromites de magnésie, de fer (fer chromé), de manganèse et de zinc. Mais ce procédé n'est évidemment accessible qu'à bien peu de chimistes, puisqu'il faut soumettre le mélange pendant plusieurs jours à la chaleur intense d'un four à porcelaine.

Quelques années après le travail d'Ebelmen, M. Chancel (*Comptes rendus*, 1856) obtint, en mélangeant à une solution alcaline d'oxyde de chrome des solutions alcalines d'oxyde de zinc ou d'oxyde de plomb, des précipités verts hydratés qui, une fois des-

séchés, avaient pour composition $ZnO.Cr^2O^3$ et $PbO.Cr^2O^3$. Pelouze avait précédemment obtenu (1851), en traitant par la potasse ou l'ammoniaque un mélange de sel de chrome et de sel de chaux, un précipité vert ayant pour composition $2CaO.Cr^2O^3$. Les circonstances de formation de ces chromites hydratés sont intéressantes à connaître au point de vue de la chimie analytique; mais on ne peut songer à rapprocher des spinelles ces composés obtenus par voie humide.

Persoz (*Comptes rendus*, 1861) indiqua, comme procédé général pour préparer les combinaisons du sesquioxyde de chrome avec les protoxydes, la calcination des chromates, suivie d'un lavage à l'acide chlorhydrique pour enlever le protoxyde non combiné; mais les produits ainsi obtenus sont amorphes, et d'ailleurs l'auteur n'a décrit et analysé que les chromites cuivreux et cuivrique.

En 1877, M. Gerber (*Bull.*, t. **27**, p. 435) fit connaître un autre mode de production de ces corps consistant à chauffer au rouge, dans un creuset, un chlorure métallique avec du bichromate de potasse. Il obtint ainsi, à l'état cristallin, les chromites de calcium, de baryum et de cuivre, et à l'état amorphe ceux de magnésium, de zinc et de fer.

J'ai pu, en modifiant ce dernier procédé, obtenir le chromite de zinc cristallisé plus rapidement que par le procédé d'Ebelmen; j'ai pu, en opérant de même, obtenir le chromite de cadmium cristallisé qui, à ma connaissance, n'avait pas encore été préparé.

Il suffit, pour cela, de substituer le chromate neutre de potasse au bichromate et de faire agir sur ce chromate, non plus le chlorure métallique fondu, mais la vapeur de ce chlorure entraînée par un courant lent d'azote ou d'acide carbonique. Chromate et chlorure sont contenus dans deux nacelles placées dans un tube de porcelaine. Dans ces conditions, on peut opérer à une température assez élevée, tandis qu'en employant le chlorure fondu on est limité par sa température de volatilisation. Quant à l'emploi du chromate neutre, il s'imposait du moment que la température devait atteindre le rouge blanc; le bichromate fortement chauffé se décomposant en chromate neutre, sesquioxyde de chrome et oxygène, le produit aurait été souillé d'oxyde de chrome dont il eût été impossible de le débarrasser.

Chromite de zinc cristallisé. — L'opération terminée, on trouve dans la nacelle qui contenait le chromate alcalin une masse cristalline noire. C'est du chromite de zinc, mélangé d'oxyde de zinc

et souvent de chromate non attaqué. On le lave à l'eau pour enlever ce dernier, et à l'acide chlorhydrique bouillant pour enlever l'oxyde de zinc; il reste une masse de petits cristaux noirs très brillants, qui sont du chromite de zinc.

Ce chromite se présente au microscope sous forme d'octaèdres réguliers parfois isolés, le plus souvent groupés ; leur couleur est noire avec une très légère nuance verdâtre, ils sont assez durs pour rayer le quartz.

Ces cristaux sont complètement inattaquables par les acides. J'ai suivi, pour les analyser, le procédé jadis employé par Ebelmen : on fond le chromite au creuset d'argent avec un mélange de potasse et de nitre. On reprend par l'eau qui laisse insoluble presque tout l'oxyde de zinc. Pour séparer la petite quantité de cet oxyde qui reste en dissolution dans la liqueur alcaline, on la sursature par un courant d'acide carbonique et on évapore ensuite à siccité. En reprenant par l'eau, on dissout le chromate de potasse ; le carbonate de zinc reste insoluble ; on le transforme en oxyde par calcination ; cet oxyde est ajouté à celui qu'on a déjà recueilli. Quant au chromate, on le transforme en oxyde de chrome que l'on pèse.

Les résultats ont été les suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $ZnOCr^2O^3$.
ZnO	34.57	34.71
Cr^2O^3	65.65	65.29

La densité de ce chromite cristallisé est 5,29 à 13°.

Chromite de cadmium cristallisé. — En opérant de la même façon avec le chlorure de cadmium, on trouve, surtout sur les bords de la nacelle, de petits cristaux noirs très brillants qu'on lave à l'eau et ensuite à l'acide chlorhydrique bouillant.

Examinés au microscope, ils paraissent principalement formés par des groupements d'octaèdres ; les cristaux sont malheureusement trop petits pour qu'il m'ait été possible de faire des mesures.

Ils rayent très facilement le verre, mais non le quartz ; leur poussière est d'un vert grisâtre.

Ce composé est inattaquable par les acides. Pour l'analyser, je l'ai attaqué par la potasse et le nitre au creuset d'argent : il se forme du chromate de potasse et de l'oxyde de cadmium. Ce dernier, recueilli sur un filtre, a été transformé en sulfate et pesé sous cet état.

Voici les résultats :

	Trouvé.	Calculé pour $CdOCr^2O^3$.
CdO	45.60	45.56
Cr^2O^3	54.58	54.44

La densité de ce chromite de cadmium est 5,79 à 17°.

Le chromite de cadmium peut donc être obtenu par le même procédé que celui de zinc ; mais le rendement est toujours beaucoup plus faible : lorsque, en opérant sur 3 ou 4 grammes de chromate alcalin, on obtient 8 ou 9 décigrammes de chromite de cadmium, on doit s'estimer heureux. J'attribue cette différence à la production de chromate de cadmium beaucoup plus stable que celui de zinc, ainsi qu'on peut s'en assurer directement par l'expérience suivante : on dépose au fond d'une capsule de porcelaine un peu de chromate de zinc et tout à côté un peu de chromate de cadmium, obtenus tous deux par précipitation. En chauffant la capsule au-dessous du rouge naissant, le chromate de zinc devient complètement noir en se transformant en chromite amorphe, tandis que le chromate de cadmium reste inaltéré.

Ebelmen a observé que les volumes atomiques des divers chromites sont toujours assez voisins les uns des autres : 21,9 pour le magnésium, 22,1 pour le zinc, 23 pour le manganèse.

Celui du chromite de cadmium $\frac{140.48}{5.79} = 24.2$ est plus fort ; mais l'écart est du même ordre de grandeur que ceux qu'on observe entre les volumes atomiques des autres chromites cristallisés.

N° 127. — Nouvelle méthode de préparation des éthers et des acides β-acétoniques de la série grasse ; par M. l'abbé J. HAMONET.

En général, les éthers et les acides α- et γ-acétoniques s'obtiennent soit par le traitement d'un cyanure acide, d'un acide bromé ou chloré, soit par la décomposition d'un éther dicarbonique. Quant aux éthers et aux acides β-acétoniques de la série grasse, ils ont été jusqu'ici presque exclusivement préparés par l'action du sodium sur les éthers des acides acétique et propionique. S. W. James (1) a mis en doute les résultats des expériences de Matthews et Hodgkinson, et déclaré que, pour lui, il n'avait pu obtenir d'éther acétylacétique par le traitement de la cyanacétone.

(1) Ueber die Synthese des Acetessigäthers aus Cyanaceton (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **231**, p. 245.)

Mais si, au lieu des acétates et des propionates alcooliques, on emploie des éthers formés par des acides organiques plus riches en carbone, le sodium n'agit plus de la même manière. Hellon et Oppenheim, après avoir préparé le propionylpropionate d'éthyle, ont essayé de faire réagir le sodium sur les éthers butyrique, isobutyrique et valérique; mais ils n'ont pu isoler aucun homologue de l'éther acétylacétique. J'ai fait moi-même un petit essai dans le même sens, en modifiant légèrement les conditions de l'expérience et je n'ai obtenu également que des produits plus condensés, bouillant mal, et sans point fixe d'ébullition. W. Wislicenus (1) a bien réussi, dans ces derniers temps, à souder par le sodium l'éther acétique avec l'éther oxalique ou avec l'éther phtalique, et l'éther phénylacétique avec l'éther oxalique; mais on doit remarquer que dans les cas cités la réaction porte sur un groupe acétique, et surtout que les éthers mis en présence appartiennent à des fonctions très différentes.

Je pense avoir trouvé une nouvelle méthode aussi facile et plus générale pour préparer ces éthers β-acétoniques. Cette méthode, que j'ai indiquée dans la séance du 25 janvier 1889, n'est que le développement et la conséquence des expériences que j'ai publiées dans le *Bulletin de la société chimique* « De l'action du perchlorure de fer sur les chlorures acides » (1888, t. **50**, p. 355). Elle consiste à remplacer l'eau par l'alcool absolu dans le traitement du composé organométallique.

Si j'excepte le chlorure d'acétyle et un chlorure acide à chaîne arborescente, le chlorure d'isobutyryle, je puis dire que tous les chlorures acides sur lesquels ont porté mes essais m'ont donné des éthers conformes à mes prévisions.

§ 1er. — Éthers β-acétoniques préparés au moyen des chlorures acides normaux.

Je vais indiquer rapidement le procédé que j'ai employé jusqu'ici, — je songe à le modifier un peu pour obtenir des rendements plus avantageux, — puis je donnerai quelques-unes des propriétés des éthers nouveaux que j'ai obtenus, et enfin je discuterai la formule de constitution qu'il convient de leur assigner.

Action de l'alcool absolu sur le composé organométallique $RCORCOClFeCl^3$. — Je rappellerai pour mémoire qu'on obtient ce composé en traitant 2 molécules de chlorure acide par à peu près

(1) W. Wislicenus, Ueber die Vereinigung verchiedener Ester durch Natrium (*D. ch. G.*, t. **20**, p. 589).

1 molécule de perchlorure de fer sublimé $FeCl^3$ (1). La réaction commence souvent d'elle-même, parfois elle devient trop vive ; il est bon alors de refroidir le ballon avec de l'eau. On la termine en chauffant au bain-marie à 50°. Quand on a recueilli environ 1 molécule d'acide chlorhydrique pour 2 molécules de chlorure acide et que l'acide carbonique commence à se dégager assez abondamment, on arrête l'opération en mettant le ballon dans l'eau froide.

Si, au lieu de traiter par l'eau le produit de cette réaction, on le traite par l'alcool absolu en léger excès, il n'y a plus dégagement d'acide carbonique, mais seulement d'acide chlorhydrique. Encore ce dégagement est-il très faible quand on opère lentement, comme il convient ; l'acide chlorhydrique reste alors en dissolution dans la liqueur, ou réagit sur l'alcool. On versera donc avec précaution dans l'alcool refroidi le liquide noir et visqueux obtenu dans la première partie de l'opération. Ce liquide coule d'abord au fond et ne réagit que peu à peu sur l'alcool. On agite doucement de temps à autre, en maintenant la fiole dans l'eau froide ; puis, au bout d'une heure ou deux, quand le mélange est bien homogène, on ajoute de l'eau et l'on secoue fortement. La température s'élève alors un peu, et toute la masse liquide se colore en rouge-brun très foncé à peu près uniforme. Cependant, en la regardant par réflexion, on distingue nettement deux couches de liquide. On décantera la portion supérieure et on la lavera une seconde fois, puis une troisième, et on la séchera sur le chlorure de calcium avant de la soumettre à la distillation.

Si on distille même avec un courant de vapeur d'eau la portion inférieure, on ne recueille guère que l'alcool en excès et fort peu d'éther. Il reste dans le ballon un peu d'une huile résineuse noire, qui ne peut être distillée sans se décomposer. On pourra donc, si l'on veut, laisser de côté toute l'eau qui aura servi au lavage. Quand on reprendra la première portion, bien séchée sur le chlorure de calcium, il sera bon de faire la distillation dans le vide, du moins à la fin, de séparer les premières gouttes qui ne contiennent guère que de l'alcool et de s'arrêter quand la masse noire qui restera dans le ballon commencera à se boursoufler et à répandre d'abondantes fumées. Le liquide recueilli sera neutralisé par une solution de carbonate de potassium et séché sur $CaCl^2$. Lorsqu'on le soumettra ensuite à une distillation fractionnée (il est inutile

(1) J'écrirai ainsi le perchlorure de fer pour ne pas avoir à doubler toutes les formules.

de la faire dans le vide), on trouvera deux portions à points d'ébullition nettement tranchés. La première se compose de l'éther formé (1) par l'alcool et le chlorure acide non attaqué dans la réaction (2), et d'un peu d'acétone due à la décomposition du produit organométallique avec dégagement d'acide carbonique. Cette décomposition a lieu, soit parce que le perchlorure de fer a pris un peu d'humidité, soit plutôt parce que ce corps, agissant comme déshydratant, enlève les éléments de l'eau, en provoquant la formation des résines qui constituent le résidu de l'opération. En effet, le dégagement de CO^2 et de CO devient d'autant plus abondant qu'on pousse la réaction plus loin, et qu'il se forme une plus grande quantité de produits résineux.

La seconde portion, bouillant de 60 à 80° au-dessus de la première, contient en majeure partie un corps éthéré, formé par la substitution d'un groupe oxéthyle C^2H^5O au chlore du composé organométallique, c'est-à-dire un éther acétonique ayant pour formule

$$RCO\text{-}RCOOC^2H^5 \quad \text{ou bien} \quad \begin{array}{l} R\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\ \quad\ | \\ R\text{-}CH^2CO \end{array}.$$

Il reste une petite quantité de liquide à point d'ébullition plus élevé, sur lequel je reviendrai plus tard.

Avant de chercher à établir quelle est des deux formules précédentes celle qu'il convient d'assigner aux éthers préparés d'après le procédé que je viens de décrire, je donnerai un aperçu des résultats obtenus avec les différents chlorures acides sur lesquels ont porté mes essais. Je dirai tout de suite, pour n'y pas revenir, que le rendement a été ordinairement de 15 à 20 0/0 de la quantité théorique calculée d'après le poids du chlorure acide employé. Il est, on le voit, plus faible que dans la préparation des acétones (32 à 34 0/0). Cela ne doit pas étonner, puisqu'il se forme toujours une certaine quantité de ce dernier composé, avant même qu'on ne traite par l'alcool le produit organométallique. Pour séparer cette acétone du premier éther, qui bout parfois à peu près à la même

(1) La quantité relativement considérable d'éther ainsi obtenu me fait penser qu'il conviendrait peut-être d'étendre un peu le chlorure acide d'un corps inactif tel que le chloroforme ou un éther parfaitement desséché. Mes essais comparatifs sont encore trop peu nombreux pour que je puisse me prononcer sur cette question.

(2) J'ai dit ailleurs (*Bull. Soc. chim.*, 1888, t. **50**, p. 356) qu'il convient de ne pas pousser très loin la réaction pour ne pas obtenir trop de produits plus complexes, qu'il est difficile de séparer du perchlorure fer. Ces produits seront étudiés plus tard.

température que celle-ci, il suffira de chauffer le mélange avec de la lessive de soude au réfrigérant ascendant ; ce qui permettra en même temps de retrouver l'acide non utilisé.

α-Propionylpropionate d'éthyle. — Le traitement du chlorure de propionyle par le perchlorure de fer, puis par l'alcool absolu m'a donné, outre le propionate d'éthyle et la propione (diéthylacétone), un liquide incolore, très mobile, d'une agréable odeur éthérée. Ce liquide bout presque sans décomposition à 196-197°. Sa densité à 0° est de 0,9987.

L'analyse m'a fourni les chiffres suivants :

		Calculé pour $C^8H^{14}O^3$.
C 0/0	60.86	60.75
H 0/0	9.02	8.86

Je l'ai dit plus haut, MM. Hellon et Opponheim ont déjà préparé cet éther par l'action du sodium sur le propionate d'éthyle. Bien que la densité 0,9948 et le point d'ébullition (199°) assignés par ces savants au liquide obtenu soient un peu différents de ceux du mien, j'ai tout lieu de croire que ces deux éthers sont identiques et que le point d'ébullition donné par moi peut être adopté. Tout le liquide sur lequel ont porté mes analyses a passé entre 196-197°, et je me suis servi d'un thermomètre vérifié et plongeant tout entier dans la vapeur.

α-Butyrylbutyrate d'éthyle. — L'éther acétonique obtenu au moyen du chlorure de butyrile est un liquide incolore ou très légèrement ambré; son odeur rappelle un peu celle de la butyrone. Il ne cristallise pas même dans le chlorure de méthyle; il bout avec une très légère décomposition à 217-219°, sous la pression ordinaire. Sa densité est de 0,9713 à 0°.

La faible décomposition qu'il éprouve quand on le porte à l'ébullition m'a empêché d'obtenir exactement sa densité de vapeur. J'ai trouvé, au moyen de l'appareil de Meyer, 5,65 et 5,55 au lieu de 6,44.

L'analyse m'a donné :

	I.	II.	Théorie pour $C^{10}H^{18}O^3$.
C	64.01	64.2	64.51
H	9.96	9.75	9.67

Je dois dire que M. A. Combes (1) a déjà signalé la formation d'un corps qui « présente une composition voisine de celle de l'éther butyrylbutyrique » quand on traite par l'alcool absolu le

(1) A. Combes, *Thèse inaugurale*, p. 72.

produit de la réaction du chlorure d'aluminium sur le chlorure de butyrile. Cela ne doit pas nous étonner, puisque, comme je l'ai montré précédemment (*Bull. Soc. chim.*, 1888, t. 50, p. 358), on obtient toujours une certaine quantité de butyrone lorsqu'on traite par l'eau le composé $C^8H^{13}O^2Cl^4Al$.

α-Heptoylheptoylate d'éthyle. — Le composé fourni par la réaction du chlorure de fer sur le chlorure d'heptoyle est un beau liquide, incolore quand il vient d'être distillé, faiblement ambré quelque temps après. Son odeur ressemble un peu à celle de l'œnanthol. Il bout presque sans décomposition à 200-203° sous la pression de 20 millimètres ou à 290-292° sous la pression ordinaire. Il ne cristallise pas dans le chlorure de méthyle bouillant, lorsqu'il est bien exempt d'œnanthylone. Sa densité à 0° est de 0,9167.

L'analyse m'a donné les chiffres suivants :

		Calculé pour $C^{16}H^{30}O^3$.
C	71.26	71.11
H	11.37	11.11

Cette analyse a été faite avec un produit qui pouvait contenir encore de légères traces d'œnanthylone.

Formule de constitution des éthers acétoniques obtenus par l'action du perchlorure de fer sur les chlorures acides. — On le voit, cette méthode de préparation des éthers acétoniques au moyen des chlorures acides à *chaîne linéaire* (je le répète, je fais une exception pour le chlorure d'acétyle, dont je parlerai prochainement et qui ne m'a jamais fourni qu'une très faible proportion d'éther acétylacétique), cette méthode, dis-je, a la même généralité que celle de la préparation des acétones précédemment décrite. Comme, dans les deux cas, c'est sur le même composé organométallique que l'on fait agir soit l'eau, soit l'alcool, la formule de constitution de l'éther obtenu dans le dernier cas devra nous renseigner sur celle du composé organométallique et nous permettre de déterminer à quel carbone se rattache le radical acide RCO, devenu libre par départ du chlore sous forme d'acide chlorhydrique. Doit-on adopter la formule linéaire

(1) $$RCORCOClFeCl^3,$$

ou la formule arborescente

(2) $$\begin{matrix} R \\ RCH^2CO \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}COClFeCl^3 \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} R \\ R\text{-}CH^2\text{-}COH \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}COClFeCl^3.$$

Dans la première hypothèse, les éthers devraient être γ.δ.η... acé-

toniques, suivant la complexité du chlorure acide employé; dans la seconde, ils seraient toujours β-acétoniques.

Lorsque je publiai mon premier travail sur la préparation des acétones par le perchlorure de fer, j'écrivis, sans trop y prendre garde, la formule linéaire. Je ne considérais alors que l'acétone formée, qui est la même dans l'un ou l'autre cas. Les expériences que j'ai faites depuis cette époque sur le butyrylbutyrate d'éthyle me portent à préférer maintenant la seconde formule. Je ne puis rien décider sur la place de l'hydrogène acide, quoiqu'il paraisse pourtant plus naturel d'admettre qu'il y a simplement départ d'acide chlorhydrique sans migration d'hydrogène.

De l'avis de tous, l'éther acétylacétique est un éther β-acétonique. Or, l'éther butyrylacétique mérite d'être rapproché de ce corps par la plupart de ses réactions.

1° Si l'on fait agir sur lui l'ammoniaque aqueuse, il donne, comme l'éther acétylacétique, deux composés, dont l'un semble insoluble dans l'eau (je dis semble insoluble, car si on l'agite avec une nouvelle solution ammoniacale, la partie huileuse diminue peu à peu), l'autre, très soluble dans l'eau chaude, cristallise par refroidissement ou évaporation du dissolvant, en belles aiguilles blanches. Cette réaction, je dois l'avouer, indique la présence d'un groupe acétonique, et non la place qu'il occupe dans la molécule.

2° Si l'on projette dans l'éther butyrylbutyrique du sodium en petits morceaux, il se produit un vif *dégagement d'hydrogène*, la température s'élève, et il se forme un composé sodé (comme avec l'éther acétylacétique), sur lequel on peut faire réagir soit un iodure alcoolique, soit un chlorure acide. J'ai déjà essayé l'action du chlorure de butyrile sur ce composé sodé et obtenu un liquide bouillant à une température beaucoup plus élevée que le butyrylbutyrate d'éthyle. Si je ne donne pas ici les propriétés de ce nouveau corps, c'est que je compte revenir bientôt sur quelques-uns des dérivés que peuvent fournir les éthers dont je parle.

3° Il est une autre réaction non moins caractéristique et qui me semble décisive : je veux parler de l'action de la soude ou de la baryte sur le butyrylbutyrate d'éthyle. Si l'on veut saponifier cet éther pour avoir l'acide libre, il faut prendre toutes les précautions indiquées par Ceresole pour la préparation de l'acide acétylacétique, c'est-à-dire éviter soigneusement toute élévation de température. Dans ce but, j'ai mis quelques grammes d'éther sur une solution aqueuse de potasse, et j'ai agité de temps à autre. Au bout de quatre jours, la couche huileuse avait disparu presque tout entière. J'ai alors filtré la liqueur et je l'ai versée peu à peu

dans de l'acide sulfurique étendu et refroidi par de la glace. Ensuite j'ai enlevé, au moyen de l'éther ordinaire, l'acide devenu libre, et après évaporation de la plus grande partie de l'éther, j'ai traité le résidu par l'eau et le carbonate de baryum. Une partie de la solution du sel de baryum a été évaporée à froid dans le vide sur l'acide sulfurique. Le résidu était formé d'un grand nombre de petits cristaux lamellaires réunis en houppes et fortement biréfringents.

Une autre portion a été chauffée au bain-marie; immédiatement elle s'est troublée, et un liquide huileux est venu flotter à la surface. Pour mieux caractériser ce liquide, j'ai ajouté à une plus grande quantité de butyrylbutyrate d'éthyle, une fois une solution de potasse aqueuse, une autre fois une solution de potasse alcoolique; j'ai chauffé au bain-marie vers 60°; immédiatement, dans les deux cas, le liquide s'est troublé, et il s'est fait un dépôt abondant que j'ai séparé par filtration. Ce dépôt, traité par SO^4H^2, a donné de l'acide carbonique. La partie huileuse qui surnageait a été lavée et séchée sur le chlorure de calcium, puis distillée; elle a passé de 140 à 145°, et elle a donné toutes les réactions caractéristiques de la butyrone ou dipropylacétone.

L'acide qui correspond à l'éther butyrylbutyrique est donc très peu stable, tandis que l'éther lui-même peut être distillé presque sans décomposition à la température de 217-219°. Or, on sait que les acides α-acétoniques, comme l'acide acétylcarbonique (pyruvique), γ acétoniques, comme l'acide acétylpropionique (lévulique), et δ-acétoniques, comme l'acide acétylbutyrique

$$(CH^3COCH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2COOH),$$

sont passablement stables à l'état de liberté, tandis que les acides β-acétoniques, comme l'acide acétylacétique, ne le sont qu'à l'état de combinaisons éthérées. On peut donc conclure que le butyrylbutyrate d'éthyle est un éther β-acétonique et que, par conséquent, c'est au carbone le plus voisin du groupe très électronégatif $COClFeCl^3$ que se fixe le radical R-CO de la seconde molécule entrée en réaction.

Les transformations successives qui se produisent, par exemple, avec le chlorure de butyrile peuvent donc se représenter par les équations suivantes :

(1) $$2CH^3CH^2CH^2COCl + FeCl^3 = \begin{matrix} CH^3.CH^2.CH^2.CO \\ CH^3.CH^2 \end{matrix} > CHCOClFeCl^3 + HCl$$

(2) $$\begin{matrix} CH^3CH^2CH^2CO \\ CH^3CH^2 \end{matrix} > CHCOClFeCl^3 + C^2H^5OH = \begin{matrix} CH^3CH^2CH^2CO \\ CH^3CH^2 \end{matrix} > CH\text{-}COOC^2H^5 + HCl.$$

Cette manière de voir trouve encore une confirmation dans les

recherches récentes de MM. Wislicenus et Claisen. En effet, ces savants ont montré que si l'on fait réagir soit un éther sur un autre éther, soit un éther sur une acétone, au moyen du sodium ou de l'éthylate de sodium, c'est toujours sur le carbone voisin d'un groupe électronégatif CO ou CO^2 que vient se souder la seconde molécule.

Ce que je viens de dire du butyrylbutyrate d'éthyle doit s'appliquer également à l'heptoylheptoylate d'éthyle, ainsi qu'au propionylpropionate d'éthyle (1).

Acides β-acétoniques. — J'ai peu de chose à dire sur les acides qui correspondent aux éthers dont je viens d'indiquer la préparation. A cause de leur facile décomposition en acide carbonique et acétone, ces acides ne présentent qu'un intérêt fort restreint. J'ai essayé de les préparer par différents moyens ; je n'en ai pas trouvé de meilleur que celui qui a été indiqué par Ceresole et dont j'ai donné précédemment la description.

§ 2. — Action du perchlorure de fer sur les chlorures acides à chaîne arborescente. Acétones et éthers β-acétoniques.

Le premier chlorure acide à chaîne arborescente sur lequel j'ai fait réagir le chlorure ferrique est le chlorure d'isobutyryle. J'espérais ainsi obtenir l'isobutyrone, puis l'éther acétonique correspondant ; mais mon attente a été déçue. C'est à peine si j'ai eu des traces de cette acétone. Le produit de la réaction se compose principalement d'un mélange de liquides à odeur térébénique, en partie chlorés, bouillant entre 190 et 230°, et d'une grande quantité de résine noire qu'on ne peut distiller sans la décomposer. D'ailleurs, pendant que le chlorure ferrique agit sur le chlorure d'isobutyryle, ce n'est plus seulement de l'acide chlorhydrique, de l'acide carbonique et du protoxyde de carbone qui se dégagent, mais encore un gaz brûlant avec une flamme bordée de vert (chlorure de méthyle), et de plus le perchlorure de fer est en partie réduit, ce qui n'a pas lieu avec les chlorures normaux.

Quand je fis mes premières expériences sur le chlorure d'isobutyryle, je ne me demandais pas en quel point se faisait la soudure des deux molécules. (Je m'occupais alors exclusivement de la recherche des acétones.) Lorsque je me fus convaincu, en étudiant les éthers β-acétoniques dont j'ai parlé plus haut, que cette

(1) La formule de constitution de ce dernier éther a déjà été donnée par A. Hantzsch et Olga Wohlbrück. (*D. ch. Ges.*, t. 20, p. 1320.)

soudure se faisait sur le carbone voisin du groupe COCl, je pensai que la présence d'un seul hydrogène rattaché à ce carbone dans le chlorure d'isobutyryle pouvait être la cause de cette différence si profonde que je constatais entre les chlorures acides normaux et le corps en question. Pour vérifier mon hypothèse, je préparai du chlorure de valéryle avec un acide ayant un pouvoir rotatoire assez faible (2°,15, sur une longueur de 0^m,40) et possédant, par conséquent, en majeure partie le groupement terminal CH^2COCl; puis je fis réagir le perchlorure de fer sur ce chlorure acide. La réaction s'opéra dans les mêmes conditions qu'avec les chlorures acides normaux, sauf qu'il y eut un plus grand dégagement d'oxyde de carbone. Je ne traitai pas le produit par l'eau, mais bien par l'alcool absolu. Ensuite, quand j'eus fractionné le liquide éthéré préalablement séparé par l'eau, lavé et séché, comme je l'ai déjà dit, je pris toute la portion passant au-dessous de 200°. Cette portion devait se composer de valérate d'éthyle, de valérone et d'un peu de valérylvalérate d'éthyle ; je la fis bouillir avec de la potasse, et j'obtins ainsi un liquide très mobile, d'une odeur de valériane assez forte, dont le point d'ébullition était de 165-167°.

Soumis à l'analyse, ce liquide m'a fourni les chiffres suivants :

		Calculé pour $C^9H^{18}O$.
C 0/0	75.83	76.05
H 0/0	12.20	12.67

Ce n'était donc pas autre chose que de la valérone, contenant peut-être encore des traces d'éther non saponifié.

Le liquide bouillant au-dessus de 200° fut soigneusement neutralisé par une solution de carbonate de potassium, puis séché et fractionné. La majeure partie passa à 232-234°, sous forme d'un liquide légèrement ambré à odeur de valérone. Densité à 0°0,9492.

L'analyse de ce corps a donné les chiffres suivants :

	I.	II.	Théorie pour $C^{12}H^{22}O^3$.
C 0/0	67.25	67.26	67.28
H 0/0	9.64	9.62	10.28

Bien que les nombres soient un peu faibles pour l'hydrogène, je crois pouvoir conclure que j'ai obtenu le valérylvalérate d'éthyle, souillé probablement par des traces d'un produit de décomposition, analogue à celui que donne le chlorure d'isobutyryle (1). Pour

(1) J'ai obtenu en outre dans cette réaction un corps fort bien cristallisé soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau et fondant à 147°. Je compte l'étudier aussitôt que j'en aurai une quantité suffisante.

vérifier cette supposition, je me propose de préparer du chlorure de valéryle *actif* pur, afin de voir comment il se comportera vis-à-vis du chlorure ferrique. Déjà même, j'ai fait une expérience avec du chlorure de valéryle dont l'acide avait un pouvoir rotatoire de 13°,40′ sur une longueur de 0m,40. Le produit que j'en ai obtenu présente les plus grandes analogies avec celui que donne le chlorure d'isobutyryle.

Ces résultats confirment, ce me semble, tout ce que j'ai dit plus haut sur la position du groupe hydrocarboné, auquel vient se rattacher le radical d'une deuxième molécule de chlorure acide. Si cette soudure se faisait sur tout autre carbone que celui qui occupe la position α, on ne voit pas pourquoi il y aurait une telle différence dans la manière d'agir des divers chlorures. Or, l'expérience démontre que si le carbone placé en α est un carbone tertiaire=CHCOCl, la soudure se fait d'une façon que je n'ai pu encore déterminer; mais à coup sûr la structure moléculaire devient plus compliquée et la condensation plus considérable; c'est ce qui arrive avec le chlorure d'isobutyryle. Si, au contraire, ce carbone est secondaire-CH^2COCl, la soudure a lieu également bien et de la même façon, que le chlorure acide ait une chaine linéaire ou qu'il forme une chaîne arborescente. C'est donc bien à ce carbone que vient se rattacher le radical de la seconde molécule, et c'est toujours, dans l'un comme dans l'autre cas, un éther β-acétonique que l'on obtient.

§ 3. — Action du chlorure ferrique sur un mélange de deux chlorures acides. Acétones et éthers acétoniques mixtes.

Puisque deux molécules d'un même chlorure acide réagissent l'une sur l'autre en présence du perchlorure de fer, il y avait tout lieu de penser que deux molécules différentes pourraient se comporter de la même façon et donner naissance, soit à une acétone mixte, soit à un éther β-acétonique mixte. C'était adapter à cette nouvelle méthode les idées qui avaient conduit Williamson à distiller ensemble deux sels de chaux pour obtenir les acétones mixtes.

Mon premier essai fut fait sur un mélange de chlorure d'heptoyle et de chlorure de butyrile ; je pensais que l'éther acétonique mixte, l'α-butyrylheptoylate d'éthyle ou son isomère, l'α-heptoylbutyrate d'éthyle bouillirait à une température moyenne de 255-257° et serait par conséquent plus facile à séparer des éthers acétoniques simples qui ne manqueraient pas de se former en même temps (α-butyrylbutyrate d'éthyle bouillant à

217-219°; α-heptoylheptolylate d'éthyle bouillant à 290-292°). Et pourtant ce choix n'était pas heureux au moins pour obtenir l'éther acétonique parfaitement pur; j'oubliais que l'œnanthylone bout justement à peu près à la même température (253-254°). Je mélangeai ensemble une molécule de chlorure d'heptoyle et une de chlorure de butyrile, puis j'ajoutai une molécule de $FeCl^3$. La réaction marcha comme de coutume; je traitai par l'alcool, puis par l'eau. Je remarquai, au moment où je versai l'eau, qu'il se formait, au contact de ce liquide, de petites plaques blanches qui disparaissaient ensuite dans la masse noirâtre. Je suis porté à croire qu'elles étaient dues à la présence d'un corps très peu soluble dans l'eau, analogue à celui que j'ai obtenu par le chlorure de valéryle.

A la première distillation fractionnée, le liquide éthéré ne présenta pas d'abord de point d'ébullition fixe. Cela n'a pas lieu de surprendre, si l'on pense qu'il avait dû se produire au moins huit corps différents : deux éthers simples par l'action de l'alcool sur les portions des chlorures acides non décomposés, deux acétones simples, la butyrone et l'œnanthylone; deux éthers β-acétoniques simples, une acétone mixte la propylhexylétone, et un éther β-acétonique mixte, l'α-butyrylheptoylate d'éthyle. Il m'importait seulement d'isoler ces deux derniers; je ne puis me flatter d'y avoir pleinement réussi. J'ai perdu l'acétone mixte dans une distillation; quant à l'éther, je n'ai pu encore le purifier suffisamment pour le soumettre à l'analyse. Le liquide bouillant entre 250 et 260° contenait une assez grande quantité d'œnanthylone. Placé dans un mélange réfrigérant, il s'est rempli de cristaux que j'ai essorés à la trompe. Cette opération m'a fourni un liquide qui ne présente plus que de légers flocons quand on le soumet au même traitement. Néanmoins, je ne le crois pas encore assez pur. Je reprendrai ce travail l'hiver prochain.

Mon second essai a porté sur un mélange de chlorure de propionyle et de chlorure de butyrile. Si je n'ai pas obtenu les corps cherchés dans un état de pureté parfaite, à cause du peu de matière dont je disposais et de la facilité avec laquelle les corps qui se produisent dans la réaction s'entraînent mutuellement, cependant les chiffres que m'ont fourni les analyses me permettent d'affirmer que j'ai pu faire la *synthèse d'une acétone mixte et d'un éther β-acétonique mixte.*

C'était là le but que je m'étais proposé d'atteindre pour mieux faire ressortir la généralité de la méthode que je viens de décrire.

Le traitement des chlorures acides a eu lieu comme je l'ai indi-

qué plus haut. La première portion de liquide éthéré ayant passé entre 100 et 200° a été débarrassée par saponification des éthers butyrique et propionique. Après ce traitement, elle bouillait entre 100 et 145°. En la fractionnant au moyen d'un appareil à boules de M. Auger, je l'ai séparée non sans peine en trois parties bouillant à 100-105°, 122-124°, 140-144°.

La partie moyenne, soumise à l'analyse, m'a fourni d'abord les chiffres suivants :

	I.	II.	Calculé pour $C^6H^{12}O$.
C 0/0	70.7	70.7	72.00
H 0/0	11.08	11.56	12.00

Après deux nouvelles distillations :

	III.	IV.
C 0/0	71.21	71.41
H 0/0	12.21	12.09

Il pouvait encore rester dans le dernier produit analysé des traces de propione ; cependant, comme ce liquide ne commençait à bouillir que vers 122°, je crois être en droit de conclure que j'avais, non pas un mélange de deux acétones, mais bien une acétone mixte, l'éthylpropylcétone $CH^3CH^2COCH^2CH^2CH^3$.

L'éther mixte β-acétonique a été beaucoup plus facile à séparer des deux éthers acétoniques simples, l'α-propionylpropionate d'éthyle et l'α-butyrylbutyrate d'éthyle. En effet, après quelques fractionnements de la portion passant entre 200 et 230°, j'ai isolé un liquide bouillant à 207-209°, dont l'analyse m'a fourni les chiffres suivants :

		Calculé pour $C^9H^{16}O^3$.
C 0/0	62.31	62.79
H 0/0	9.26	9.30

D'après la théorie, le chlorure de propionyle a pu réagir sur le chlorure de butyrile pour donner un α-propionylbutyrate d'éthyle, ou inversement le chlorure de butyrile sur le chlorure de propionyle pour donner un α-butyrylpropionate d'éthyle. Il serait, je crois, assez difficile de dire lequel de ces deux isomères a été obtenu, ou en quelle proportion chacun se trouve dans le mélange. La saponification de l'un ou de l'autre fournirait toujours la même acétone, l'éthylpropylcétone. L'α-propionylbutyrate d'éthyle est un liquide à peu près incolore ; son odeur éthérée rappelle très faiblement celle de la butyrone. Sa densité à 0° est de 0,9884 ; elle est sensiblement égale à la moyenne 0,985 des densités de l'α-propio-

nylpropionate d'éthyle et de l'α-butyrylbutyrate d'éthyle. J'ai essayé également de faire réagir le chlorure d'acétyle sur le chlorure de butyrile en présence du chlorure de fer, mais je n'ai pu isoler l'éther mixte que je cherchais. J'ai déjà dit que le chlorure d'acétyle ne se comportait pas comme les autres chlorures organiques en présence du chlorure de fer; c'est à cette cause que j'attribue l'insuccès de mes premières tentatives.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel).

N° 128. — Sur les réactions des acides azoteux et azotique ;

par M. L. ILOSVAY de N. ILOSVA,
professeur de chimie générale à l'École polytechnique de Budapest.

Réactions de l'acide azoteux. — Lorsque Griess (1) proposa l'acide sulfanilique et la naphtylamine pour reconnaître l'acide azoteux, il avança considérablement les recherches de la chimie. Tandis que la diphénylamine, saturée d'acide sulfurique concentré, est colorée en bleu par tous les corps oxydants (à l'exception de l'iode), donc par l'acide azoteux aussi, la réaction de Griess, basée sur la formation d'un colorant amido-azoïque, ne peut être provoquée que par l'acide azoteux. Ce procédé donc, outre qu'il permet de distinguer l'acide azoteux de l'acide azotique, établit encore une différence entre les corps qui, comme le chlore, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène, traités par l'acide azoteux, déterminent la même réaction sous l'influence de certains réactifs.

Pour compléter les diverses données connues du procédé de Griess, je publie ici les résultats de mes recherches.

L'acide sulfanilique et la naphtylamine, saturés soit d'acide sulfurique étendu, comme le proposa d'abord Griess, soit d'acide chlorhydrique, comme le proposèrent plus tard M. Percy Smith (2) et M. Neumann (3), sont les réactifs très sensibles de l'acide azoteux. Cependant, si la quantité de l'acide azoteux est très faible, comme 1 : 1000 millions, il n'y aura pas de réaction avant 15-20 minutes, même dans une solution chaude. Dans les solutions froides traitées par le composé plus sensible d'acide chlorhydrique, on n'a de résultat qu'après une heure, et, traitées par l'acide sulfurique, qu'après plusieurs heures seulement. Ainsi, on n'est donc pas sûr que l'acide azoteux, c'est-à-dire l'azotite, se soit trouvé dans la solution, ou bien qu'il y soit précipité de l'air. C'est cette circonstance

(1) *D. chem. Ges.*, t. **12**, p. 426.
(2) *Chem. Centralbl.*, 1887, p. 1267.
(3) *Potfür. a Term. tud. Körlonyhör*, VI Pótfüret, p. 69.

qui m'a poussé, pour accélérer la réaction, à chercher ou un autre dissolvant, ou à essayer d'isoler l'acide azoteux sous forme de colorant amido-azoïque en le traitant par d'autres dérivés d'amide.

J'ai atteint mon but plus promptement par les recherches basées sur la première supposition.

Je reconnus l'acide acétique, cet excellent dissolvant des composés aromatiques, pour un liquide dans lequel la réaction de Griess s'opère assez promptement, aussi bien à froid qu'à chaud. L'acide oxalique se place, sous ce rapport, entre l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique.

En dissolvant l'acide sulfanilique et la naphtylamine dans l'acide acétique étendu, si l'hydrate d'acide azoteux ne dépassait pas la proportion de 1 : 1000 millions, la réaction s'effectuait très clairement au bout de cinq à six minutes au traitement froid, et au bout d'une minute au traitement chaud.

J'ai dissous $0^{gr},5$ d'acide sulfanilique et $0^{gr},05$ de naphtylamine dans 150 centimètres cubes d'acide acétique étendu. Il ne convient pas d'employer des solutions plus concentrées. La dissolution de l'acide sulfanilique est inaltérable, tandis que celle de la naphtylamine se change bientôt en bleu violacé, lorsqu'elle est exposée à l'action immédiate de la lumière. La naphtylamine se conserve mieux, même en solution étendue, en un lieu sombre ou en flacon jaune.

La naphtylamine devient bleue également vite à l'état solide. On ne peut obtenir une solution incolore d'une pareille naphtylamine, même en l'étendant considérablement. Le bleu violacé de sa solution, dès que l'hydrate de l'acide azoteux s'y trouve en plus petite quantité que 1 : 100 millions, peut conduire en erreur. On obtient une solution tout à fait incolore, même d'une naphtylamine trop colorée en bleu, en faisant bouillir $0^{gr},1$ dans 20 centimètres cubes d'eau, en enlevant du dessus de la naphtylamine bleue fondue la solution incolore et en la saturant par 150 grammes d'acide acétique étendu.

Griess propose, dans ce cas, de rendre incolore la solution de naphtylamine par le noir animal. Mais ce procédé diminue la vigueur de la réaction, probablement parce que le noir animal retient trop de naphtylamine. J'ai dû donc abandonner l'emploi du noir animal.

Il faut faire réagir dans un tube incolore, avec de l'eau distillée et privée d'acide azoteux. Si la réaction se fait attendre, j'emploie des tubes bouchés à l'émeri. Pour accélérer la formation de l'acide sulfodiazobenzinique, j'ajoute quelques centimètres cubes

d'acide sulfanilique à 20 centimètres cubes de solution, puis je le chauffe à 70-80°, et j'y verse la solution de naphtylamine. Si l'acide azoteux est tellement concentré que l'hydrate de l'acide azoteux forme 1 : 1000, il ne suffit pas de 2-3 centimètres cubes du réactif pour produire la coloration rouge. On obtient alors une solution jaune, car, jusqu'à ce qu'il y ait un excès d'acide azoteux, il ne se produit qu'un composé diazoïque. On peut, de cette solution jaune, faire précipiter le colorant amido-azoïque en employant une solution de naphtylamine plus concentrée.

L'emploi des solutions d'acide acétique a l'avantage non seulement d'accélérer la réaction, mais encore de rendre la coloration plus intense. Il y a la même différence entre les nuances des colorations produites par l'acide acétique et les acides minéraux qu'entre les solutions du chlorhydrate et du monoacétate de rosaniline.

On ne peut point se servir de la réaction colorée pour l'analyse quantitative de l'acide azoteux. M. Neumann est arrivé à ce même résultat, qui s'oppose à l'opinion de M. Percey Smith. J'ai opéré avec des solutions dans lesquelles la quantité de l'hydrate d'acide azoteux variait entre $\frac{1}{1000}$ et $\frac{1}{1000000000000}$ de poids; mais, pour en tirer des lois tant soit peu certaines, je n'ai point trouvé de passage graduel dans les colorations des réactions déterminées par les solutions relativement plus concentrées ou plus étendues. Au plus, on pourrait affirmer qu'il peut se trouver à peu près $\frac{1}{100000}$ d'hydrate d'acide azoteux dans une certaine solution, mais on ignorera si la réaction s'approche plus de la réaction provoquée par la solution dosée de $\frac{1}{90000}$ ou de $\frac{1}{110000}$ d'hydrate d'acide azoteux. Il importe de remarquer qu'opérant avec des solutions dans lesquelles la quantité de l'acide azoteux variait entre $\frac{1}{1000000000}$ et $\frac{1}{1000000000000}$, l'intensité de la réaction ne différait que très peu.

Acide azotique. — Si l'acide azoteux se trouve en présence de l'acide azotique, on détruit l'acide azoteux, suivant le procédé de M. A. Peccini (1), dans une solution acidulée avec de la carbamide. On recherche ensuite l'acide azotique avec la diphénylamine dissoute dans l'acide sulfurique concentré. La diphénylamine est sans doute un réactif plus sensible pour l'acide azotique que le sulfate de protoxyde de fer. Mais il faut l'employer avec précaution, car,

(1) *Zeitschrift f. analyt. Chemie*, 1880, p. 354.

comme il a été dit plus haut, la coloration bleue peut être produite par les autres corps oxydants aussi. De plus, la diphénylamine n'est pas un réactif par trop sensible de l'acide azotique. La limite de la sensibilité est, suivant M. A. Baumann (1), 1 : 80000, et, suivant moi, 1 : 95000, si l'on verse 3 à 5 gouttes de solution dans une solution de 2 centimètres cubes de diphénylamine. M. Warrington (2) la fixe à 1 : 10 millions. On reconnaît, d'après M. Eggermainz (3) aussi un poids d'hydrate d'acide azotique dans 10 millions d'eau en vingt minutes, en versant dans le tube 10 centimètres cubes d'une solution composée de 0gr,01 de diphénylamine et de 100 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, et en y ajoutant quelques centimètres cubes de la solution à analyser. La durée de vingt minutes ne tourne pas à l'avantage de la réaction ; en outre, si la quantité de l'acide azotique est moindre qu'un dix-millionième, il faudra vaporiser la solution. Je vaporise la solution dans un flacon, de manière que la vapeur ne dépasse pas la température de 120°, et pour éviter les soubresauts de la solution et le contact de la solution avec l'air ordinaire, je fais traverser la solution par l'air lavé. Je pousse l'air du gazomètre à travers deux tubes de Pettenkofer de 1 mètre de longueur chacun. J'introduis de l'acide sulfurique dans l'un et de l'hydroxyde de potassium de 30 0/0 dans l'autre. Après cela, l'air sera lavé encore en traversant de l'eau pure avant d'arriver à la solution à vaporiser. Je ferme le flacon avec un bouchon cuit dans l'eau et doublement percé. Mais je ne me sers de la vaporisation que lorsque la quantité de l'hydrate d'acide azotique est moindre d'un 200 millionième. Si elle atteint cette proportion, on aura un résultat plus prompt en la réduisant en acide azoteux. M. Schönbein (4) a observé déjà qu'on peut changer les azotates en azotites par voie humide avec du cadmium et du zinc. La réduction a été proposée par Piccini aussi, mais ses expériences se rapportaient seulement à la reconnaissance d'une plus grande quantité d'acide azotique.

Ma méthode est la suivante. Après que je m'étais convaincu, par des recherches préalables, que le fil de fer et de magnésium n'est pas applicable à la réduction, car il agit lentement ; la limaille réduite de fer, de magnésium et de zinc l'est encore moins, car elle garde sur la surface trop d'azotite dont on peut difficilement

(1) *Die Landw. Versuchs-Stationen*, t. 25, p. 258.

(2) *Chem. News.*, t. 51, p. 41.

(3) *Bericht über die 7 Vers. der freien Vereinigung Bayer. Vert. der angewandt. Chemie*, 1889, p. 79.

(4) *Jahresbericht ü. d. Fortschr. der Chemie*, 1861, p. 155.

la débarrasser ; sans filtration, on ne peut l'employer, et elle pousse la réduction au delà de la limite, jusqu'à la formation de l'ammoniaque ; je me suis fixé enfin sur l'emploi du zinc granulé.

Je fais bouillir 3 grammes de zinc granulé, de la grosseur des graines d'œillettes, dans un petit flacon, avec 20 centimètres cubes d'acide sulfurique de 2 0/0 qui contient 1 demi 0/0 de carbamide. Je lave bien la solution en y versant de l'eau propre. Puis je verse sur le zinc 20 centimètres cubes d'eau, je le chauffe à l'ébullition et je l'examine avec le réactif de Griess pour savoir s'il n'a pas absorbé de l'acide azoteux. Si l'eau n'est pas privée de l'acide azoteux, je continue l'épuration du zinc. Elle s'achève au bout de trois à quatre minutes. Il faudra verser immédiatement de l'eau pure sur le zinc épuré pour le soustraire au contact de l'air. Je sature maintenant la solution acidulée de carbamide, débarrassée de l'acide azoteux, avec l'hydroxyde de sodium exempt de l'azotite pur ; je verse ensuite 20 centimètres cubes de la solution neutre, ou tout au plus quelque peu alcaline, sur le zinc, et je chauffe pendant deux minutes sur une petite flamme en agitant légèrement. Cependant, je ne chauffe pas la solution jusqu'à l'ébullition, et si elle se met à bouillir, je l'éloigne de la flamme en l'agitant pendant deux minutes. Ayant mis la solution dans le tube de verre, j'y ajoute de l'acide sulfanilique et de la naphtylamine, dissous chacun dans l'acide acétique. Si l'hydrate de l'acide azotique se trouve dans la solution au moins dans la proportion de $\frac{1}{250000000}$, la réaction est manifeste dès la première minute. Une minute ne suffit pas pour la réduction ; l'ébullition qui dure deux minutes est trop ; la réduction avance avec la durée de temps, même sans ébullition, c'est-à-dire l'ammoniaque augmentera toujours.

Il convient d'employer 1-2 centimètres cubes d'acide sulfurique de 2-4 0/0 pour la destruction de l'acide azoteux et de saturer l'acide sulfurique après la destruction par la soude caustique à 2-4 0/0. Pour plus de certitude, on fera une expérience parallèle avec une solution composée de la même quantité d'acide sulfurique, de soude caustique et d'eau.

L'expérience est assez délicate ; elle exige beaucoup de soins, mais je ne l'ai jamais manquée.

N° 129. — Action de quelques corps réducteurs et oxydants et de la lumière sur la benzinesulfoacide-azo-α-naphtylamine (II) ; par M. L. ILOSVAY de N. ILOSVA.

I. — Il se forme de la benzolsulfoacide-azo-α-naphtylamine par

la réaction de Griess avec l'acide azoteux. Griess (1) affirme qu'il dédouble cette combinaison par l'action de l'hydrogène naissant en amido-benzinesulfoacide et en naphtylediamine. Ce serait la cause de la décoloration de la solution rouge. La coloration rouge de la solution de la benzinesulfoacide-azo-α-naphtylamine se change en jaune d'orange par les hydroxydes des métaux alcalins.

L'hydrogène sulfuré dans une solution ammoniacale la change aussi bien que l'hydrogène naissant.

L'acide iodhydrique ne la dédouble pas dans une solution étendue, l'acide sulfureux non plus.

Le changement qui suivait la réduction ne m'intéressait pas autant que l'action exercée sur cette couleur amido-azoïque par les corps oxydants.

II. — Les produits formés lors de l'oxydation de la benzinesulfoacide-azo-α-naphtylamine ne sont pas étudiés. Quelques auteurs, comme Martius et Griess (2), observent que l'amido-azo-benzine, chauffé avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, donne beaucoup de quinone, et par suite, si la benzinesulfoacide-azo-α-naphtylamine s'oxyde, il est à supposer qu'il se formera aussi de la quinone et de la naphtoquinone. Mais il n'est pas exclu le cas, où il s'en formera non pas des quinones, mais bien des combinaisons oxy-azoïques. L'eau chlorée étendue, l'ozone, le permanganate de potassium, acidulé avec de l'acide sulfurique, et l'acide chromique étendu, peuvent tous changer, suivant la densité de la solution, en jaune d'orange plus ou moins foncé, la coloration rose ou rouge foncé du colorant amido-azoïque qu'on obtient par la réaction de Griess. La coloration produite par le chlore, par le peroxyde d'hydrogène, par le permanganate de potassium et par l'acide chromique ne change pas au contact de l'air; mais si elle était produite par l'ozone en présence de l'acide acétique, et que l'ozone n'ait pas agi longtemps, et qu'on ait obtenu, au lieu d'une coloration de jaune d'orange, une nuance jaune rougeâtre, la coloration exposée dans un verre, à l'air, se changera de plus en plus en rouge, sans qu'elle reprenne sa nuance primitive. On n'aura pas de transformations semblables avec des réactifs provenant d'acides minéraux. L'odeur de la solution jaunie ne change point, et cette circonstance comme le fait qu'elle est produite par des corps qui forment des solutions d'autre couleur aussi excluent absolument la formation des quinones. Les conditions de la forma-

(1) *Bericht. d. deutsch. Chem. Gesellschaft*, 1882, p. 2191.
(2) *Jahresb. ü. d. fortschr. der Chemie*, 1865, p. 419.

tion des combinaisons oxy-azoïque, sont connues. M. Nencki (1) a fait connaître que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène transforment la benzine en phénol. Il est possible que les dérivés d'amide et d'amido-sulfoacide des carbures d'hydrogène aromatiques forment également des phénols, lesquels produisent ensuite la formation des combinaisons secondaires oxy-azoïques, c'est-à-dire oxy-tétrazoïques. Si l'on suppose, par exemple, que de la naphtylamine il provient de l'amido-naphtol, les solutions secondaires oxy-azoïques productrices des colorations jaune d'orange se formeront suivant l'équation :

$$2C^6H^4\langle{}^{SO^3H}_{Az=Az-C^{10}H^6-AzH^2} + 2C^{10}H^6\langle{}^{OH}_{AzH^2} + O^2 = 2C^6H^4\langle{}^{SO^3H}_{Az=Az-C^{10}H^6-Az=Az-C^{10}H^6-OH} + 2H^2O.$$

La couleur de la solution de benzine sulfoacide-azo-α-naphtylamine, sous l'action de l'ozone ou de peroxyde d'hydrogène, ne change pas à l'instant, mais le changement est tellement caractéristique que j'ai cru utile d'en faire une étude spéciale.

III. — J'ai procédé avec de l'ozone en versant 25 centimètres cubes du colorant amido-azoïque produit par l'acide azoteux, dans un tube absorbant de Winkler. J'ai relié ce tube par un bouchon de liège avec l'appareil de Siemens, et j'ai fait traverser la solution par l'air contenant de l'ozone ou par l'oxygène, jusqu'à ce qu'une coloration parfaite de jaune d'orange se fît voir. En opérant avec le même appareil, l'air contenait 0,043 0/0 d'oxygène et 0,82 0/0 d'ozone.

Le tableau suivant donne un aperçu sur la durée de temps qu'il faut pour la transformation du colorant amido-azoïque.

Quantité de l'hydrate d'acide azoteux employée pour la production de 25 centimètres cubes de colorant amido-azoïque.	Il s'effectua un changement de couleur bien déterminé	
	avec l'air contenant 0.43 % d'ozone.	avec l'oxygène contenant 0.82 % d'ozone.
mgr 0,02	10 minutes	3,5 à 4 minutes
0,002	5 —	3 —
0,0002	2 —	2 —

On voit par ces expériences, qui ont été répétées plusieurs fois, que l'oxygène plus saturé d'ozone transforme plus promptement les solutions plus concentrées, et qu'il faut à peu près le même temps pour la transformation des solutions plus étendues.

(1) *Bericht. d. deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. **14**, p. 1144.

pliquant la coloration rose sur un ruban de papier et en laissant le papier humide dans un tube de verre bouché, la décoloration totale s'effectuera au bout de trois semaines sous l'influence de la lumière diffuse, et au bout de 6 à 8 heures sous l'influence directe des rayons du soleil.

VII. — On emploie toujours une plus grande quantité de réactif pour la réaction de l'acide azoteux qu'il n'en faut pour la production du colorant amido-azoïque. J'ai cru nécessaire de rechercher comment s'altérera le colorant mélangé avec du réactif en excès sous l'action de l'acide azoteux. La couleur de la solution se change pour quelque temps en rouge plus foncé; il se forme donc une solution amido-azoïque de l'excès de réactif; puis elle jaunit et conserve cette couleur invariable. Si on mélange la solution jaune avec une solution d'acide sulfanilique, elle ne s'altère point, mais, avec une solution de naphtylamine, elle redevient rouge, cependant d'une nuance plus foncée, et s'il y avait grand excès de réactif et si beaucoup d'acide azoteux a réagi, il y reste un précipité brun.

Cette réaction s'explique par le fait connu que l'acide azoteux change les solutions amido-azoïques en solutions diazoïques, et celles-ci se transforment en solutions amido-azoïques avec les solutions d'amide, mais pas avec l'acide sulfanilique. La benzine sulfoacide-azo-α-naphtylamine se dédouble par l'acide azoteux dans une solution d'acide acétique en formant de l'acétate benzinesulfoacide-diazoïque et de l'acétate de diazonaphtaline. La solution de celui-là est incolore, celle de celui-ci est jaune. L'acétate de la amido-azo-naphtaline, produite par la seconde réaction, contribue également à la formation de la solution plutôt rouge brunâtre obtenue au moyen de la solution jaune sous l'action de la naphtylamine.

On pourrait supposer aussi que l'acide azoteux, selon qu'il se trouve de l'acide sulfanilique en excès ou de la naphtylamine, produit les solutions tétrazoïques suivantes :

$$C^6H^3 \begin{matrix} < SO^3H \\ < Az{=}Az\text{-}C^{10}H^6\text{-}Az{=}Az\text{-}C^{10}H^6\text{-}AzH^2 \end{matrix}$$

ou bien

$$C^6H^3 \begin{matrix} < SO^3H \\ < Az{=}Az\text{-}C^{10}H^6\text{-}Az{=}Az\text{-}C^6H^3 \end{matrix} \begin{matrix} < AzH^2 \\ < SO^3H \end{matrix}.$$

La formation cependant de ces dernières solutions est absolument impossible, par le fait que le colorant amido-azoïque, traité par la naphtylamine, reprend sa coloration.

VIII. — Il résulte de ces réactions : 1° *qu'on peut employer le colorant amido-azoïque provenant de la réaction de Griess à la re-*

connaissance de l'ozone, du peroxyde d'hydrogène et même de l'acide azoteux; 2° que l'hydrate d'acide azoteux peut bien se maintenir en présence de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène pour un certain temps, car son oxydation ne s'effectue pas à l'instant; mais s'il y a en présence assez d'ozone ou de peroxyde d'hydrogène, il se transforme en acide azotique plus ou moins promptement, selon la quantité de l'acide azoteux, et on ne pourra reconnaître dans la solution que peu de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène.

La solution étendue du colorant produit par la réaction de Griess n'est pas trop sensible pour reconnaître même une minime quantité d'ozone, car sa coloration exige des minutes, même avec un air contenant 0,04 0/0 d'ozone, et des heures entières en présence de moins d'ozone, comme cela a été dit plus haut. Mais cette transformation de couleur est tellement caractéristique qu'elle atteste la présence d'une petite quantité d'ozone aussi, pourvu qu'il ait agi pour un temps convenable. Elle a moins d'importance pour reconnaître le peroxyde d'hydrogène, car sa transformation dépend non seulement de la quantité du peroxyde d'hydrogène, de la durée de la réaction, mais aussi de l'influence immédiate des rayons du soleil.

N° 130. — Preparation de la soude débarrassée de l'azotite et de l'azotate (III); par M. L. ILOSVAY de N. ILOSVA.

J'avais besoin d'une solution de soude parfaitement pure pour étudier les productions de la combustion. Je connaissais déjà le fait que la soude du commerce contient beaucoup d'azotite, que M. Neumann (1) a essayé de débarrasser la soude de l'azotite avec la toile de platine.

Sans doute, ce moyen est le plus simple et le plus propre, mais aussi le plus coûteux, car le morceau de toile de platine devient tellement rigide, après l'avoir employé quatre à cinq fois, que les fils se rompent en les pliant. Voici le résultat de mes nombreuses recherches.

On peut préparer de deux manières une solution de soude débarrassée de l'azotite : 1° de sodium pur et de l'eau ; 2° en réduisant la soude commerciale.

I. *Préparation avec le sodium.* — On enveloppe un petit morceau de sodium séché du pétrole, de la grosseur d'une graine

(1) *Potfüzetek ü. Ferm. And. Köztönyliöz*, 1887, t. 6, p. 74.

de lentille, dans un tissu de platine bien fin et à mailles bien serrées ou de cuivre nettoyé à la surface, et on le place avec une pince de platine ou de nickel au fond d'une bouteille remplie d'eau. On attendra la fin de l'action, et en mettant de côté le tissu, qui sera nettoyé, on lavera la pince avec de l'eau pure, on le séchera avec du papier à filtre. D'autres morceaux de sodium enveloppés dans des tissus nouveaux seront placés dans l'eau. Plus il y a de tissu autour du sodium, plus on est sûr que le sodium dissout ne montera pas à la surface. On bouchera la bouteille entre chaque addition. Il faudra user bien de précaution pour empêcher que le sodium ne monte à la surface de l'eau et qu'il ne brûle. La combustion de quelques grains de sodium à la surface de l'eau pourrait tout gâter, car l'acide azoteux formé au moyen de l'azote de l'air pendant la combustion abîmerait la solution. Il faudra laver la pince après chaque opération, et l'essuyer avec du papier, pour que l'air condense sur la surface le moins d'acide azoteux possible. Si nous voulons préparer ainsi 200 à 300 centimètres cubes de solution de soude de 5 à 10 0/0, il sera utile de faire glacer la bouteille.

Je ne fis pas usage de potasse dans mes expériences, car, à cause de la plus grande énergie chimique du potassium, il aurait été difficile d'éviter que les morceaux de potassium ne montent tout de suite à la surface de l'eau et qu'ils ne brûlent. Il convient de faire l'opération dans une pièce où l'on ne brûle pas de lampe.

Comme sur la surface du tissu de cuivre jaune et rouge il se trouve toujours de l'azotite, il est nécessaire de nettoyer le tissu avant l'emploi. A cet effet, on fera bouillir des pièces de tissu coupées à 16 centimètres carrés dans l'acide sulfurique de 2 0/0, dans lequel se trouve aussi un peu de carbamide. Le lavage a réussi si l'on n'observe plus la réaction de l'acide azoteux par le réactif de Griess dans l'eau qu'on a employée pour éliminer l'acide.

Ensuite, l'eau sera décantée et les tissus séchés dans un creuset de porcelaine sur une petite flamme. Il ne faudra pas trop chauffer, car il se formerait une couche d'oxyde sur la surface du tissu, qui se détache dans la soude, surnage dans la solution, et ne se dépose que difficilement.

Tandis que le platine devient rigide pendant la préparation de la soude, le cuivre rouge, au contraire, devient plus friable. Dans l'hydrogène on ne pourra pas se servir du tissu de cuivre réduit, celui-ci étant trop cassant. Un autre procédé consiste à verser de

l'eau propre dans la bouteille, y ajouter 2 centilitres de pétrole, qu'on aura lavé dans l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne produise pas de réaction sur l'acide azoteux. On placera alors le morceau de sodium avec une pince au fond de l'eau, et on tâchera d'éviter que le sodium dissout ne s'élève au-dessus du pétrole avec l'hydrogène naissant. La solution de soude ainsi préparée contient du pétrole, ce qui est indifférent pour l'usage.

On prépare une solution de soude débarrassée de l'azotite plus concentré le plus facilement, la soude commerciale. On fera la réduction avec le zinc dans un alambic à fond circulaire. L'alambic est fermé avec un bouchon doublement troué. Dans l'une des ouvertures est appliqué un petit tube Peligot pour la communication avec l'air extérieur ; on a introduit dans ce tube de la potasse à 30 0/0. Dans l'autre ouverture est fixé un tuyau d'aspiration avec soupape arrivant jusqu'au fond de l'alambic. Ce tuyau est rempli d'eau. On verse dans l'alambic sur 20 à 30 grammes de zinc granulé un demi-litre de soude à 2 ou 4 0/0, et on le chauffe sur un bain d'eau — quelquefois trente à trente-six heures s'il y a beaucoup d'azotite et d'azotate, — jusqu'à ce que l'épreuve ait démontré l'absence de l'acide azoteux.

La quantité de zinc contenue dans les solutions ainsi préparées ne gêne pas les réactions. Si l'on cherche à reconnaître l'acide azoteux en présence de l'acide azotique, on neutralise ordinairement la solution acidulée pendant la destruction de l'acide azoteux moyennant de pareilles solutions de soude contenant du zincate de sodium. On peut se servir de la bouteille employée à la réduction ou d'une autre bouteille bouchée de cette manière pour conserver la solution. Je conseille encore de l'isoler de l'air par une couche de pétrole. Une solution contenant moins de soude peut être conservée dans une bouteille bouchée à l'émeri et plongée dans l'eau avec l'orifice renversé. Avant de boucher la bouteille et après, il faudra laver l'orifice; autrement la solution alcaline attachée à cet orifice donnera bientôt un contenu d'azotite à l'eau isolante, et pourra ainsi changer la solution par le contact de l'orifice mouillé de cette eau.

Je prépare la solution de carbonate de sodium débarrassée de l'azotite et de l'azotate de l'hydrocarbonate de sodium par la réduction avec le zinc.

D'ailleurs, la poudre de zinc y suffit aussi, et si l'on n'est pas pressé pour la solution, la réduction se fait à froid aussi au bout de quelques semaines.

N° 131. — Se forme-t-il de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène pendant la combustion vive, ou bien sont-ce les oxydes supérieurs de l'azote qui se forment alors qu'on peut constater avec les réactions de l'acide azoteux et azotique (IV); par **M. L. ILOSVAY de N. ILOSVA.**

I. — A la fin du siècle passé, plusieurs savants célèbres de France (1) et d'Angleterre ont démontré, qu'il se forme de l'acide azotique pendant la combustion de l'hydrogène. Saussure (2) étudia aussi cette question et déclara qu'il ne se forme de l'acide azotique que lorsque l'hydrogène mêlé à l'air vient brûler dans un excès d'oxygène. Kolbe (3) assure aussi la formation de l'acide azotique pendant la combustion de l'hydrogène; de même M. A. W. Hofmann (4) observa encore que dans l'alambic employé à la combustion il s'est dégagé une vapeur brune rougeâtre qui avait l'odeur de l'acide azoteux.

Bence Johnes (5) trouva également de l'acide azotique comme produit secondaire à la combustion de l'hydrogène, de l'alcool, de la bougie de cire, du carbone et de l'oxyde de carbone.

Bättger (6) et Schönbein (7) trouvent de l'acide azoteux parmi les produits de la combustion. Cette observation de Schönbein mérite spécialement l'attention, car il affirma, en 1844, dans son essai (*Erzeugung des Ozons auf chemischen Wege*) (8) qu'il se forme de l'ozone pendant la combustion vive. Si Schönbein avait tâché d'accorder ces deux assertions (qu'il se forme de l'ozone à la combustion et plus tard qu'il se forme de l'azotite d'ammonium) la question de savoir s'il se forme bien ou s'il peut se former de l'ozone pendant la combustion vive aurait été dès longtemps vidée.

MM. Than (9), Loïs (10) et J. Schnauss (11) constatent de l'ozone pour produit secondaire à la combustion vive. M. Radulocoitsch (12)

(1) *Kopp, Geschichte d. Chemie*, t. 3, p. 277.
(2) *Annal. de Chimie*, t. 71, p. 283.
(3) *Annal. de Chimie. u. Pharm.*, t. 59, p. 208.
(4) *Berl. Bericht*, 1870, p. 658.
(5) *Phil. Transact.*, 1851, t. 2, p. 399.
(6) *Jahresb. neb. die Fortschr. d. Chemie*, 1861, p. 153.
(7) *Journ. f. pr. Chemie*, t. 86, p. 129.
(8) *Berzelius Jahresbericht*, 1846, p. 100.
(9) *Journ. f. pr. Chemie* (2), t. 1, p. 815.
(10) *Chem. Centr.*, 1870, p. 113.
(11) *Jahresbericht*, 1870, p. 221.
(12) *Berl. Bericht*, 1874 et suiv., p. 1454.

obtient de l'ozone et des azotites par la combustion de la cire, de la stéarine, de la magnésie (?) et du pétrole.

En 1879, M. C.-F. Kingrett (1) arrive à la conclusion qu'il se forme du peroxyde d'hydrogène pendant la combustion lente du phosphore, et M. Leeds (2) affirme que s'il brûle à froid, exposé à l'air, on trouve de l'azotite d'ammonium et aussi du peroxyde d'hydrogène.

En 1875, Traube (3) publie que si l'oxyde de carbone ou l'hydrogène brûlent dans l'oxygène humide, parmi les produits de la combustion se trouve aussi du peroxyde d'hydrogène.

M. Struve (4) est d'une opinion tout à fait différente. Il trouva de l'ozone, du peroxyde d'hydrogène et de l'azotite d'ammonium à la combustion de l'hydrogène. D. J. Boche (5) exprime un avis semblable, bien qu'avec moins de franchise, en affirmant possible la production de l'ozone, de l'acide azoteux ou du peroxyde d'hydrogène pendant la combustion lente du phosphore, et répétant les expériences de MM. Than, Loïs et Kölbe, il conclut qu'à la combustion vive il peut résulter de l'ozone, éventuellement de l'antozone ou du peroxyde d'hydrogène et de l'acide azoteux.

Il résulte de ce court aperçu, qu'on connaît tant d'opinions différentes sur les produits secondaires qui accompagnent la combustion vive et la combustion lente du phosphore, qu'il n'y a peut-être pas de changement d'état en chimie sur les produits desquels on ait publié plus de dissertations et des plus intéressantes. Ce fut justement cette circonstance qui me détermina à reconnaître l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, l'acide azoteux et azotique dans les produits des combustions des corps les plus différents.

II. — Dans ma première note, j'ai discuté la sûreté et la sensibilité des réactions de l'acide azoteux et azotique ; il reste à examiner les procédés employés à la reconnaissance de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène pour prouver la justesse de mes conclusions.

On reconnait l'ozone le plus vite et dans la plus grande dilution par son odeur. Ayant bon odorat, nous le reconnaissons même dans une dilution de 1,500 millièmes. Tout réactif est moins sensible à cet égard. La solution d'iodure de potassium amidonnée (avec 1 0/0 d'iodure de potassium) dans une dilution de 1,262

(1) *Chem. news*, t. **40**, p. 96.
(2) *Ibid.*, t. **49**, p. 237.
(3) *Berl. Bericht*, 1885, p. 1891-1894.
(4) *Jahresbericht int. die Fortschr. d. Chemie*, 1870, p. 199-207.
(5) *Berl. Bericht*, 1873, p. 439.

millièmes de son poids, d'après Houzeau, et de 1,340 millièmes de son volume, d'après mes expériences, peut démontrer la présence de l'ozone au bout de quatre à cinq minutes.

Le papier imprégné d'hydroxyde de *thallium* de 1 0/0 n'agit pas dans une telle dilution. Ce papier commence à changer la couleur en brun à une dilution de 1,204 millièmes, au bout de vingt à vingt-cinq minutes. Comme l'hydroxyde de *thallium* n'est pas débarrassé de l'azotite, il se peut que la transformation de l'hydroxyde de *thallium* dure plus longtemps que celle de l'iodure de potassium amidonné, justement par cette raison.

Le défaut de ces deux réactifs est qu'ils sont susceptibles d'être transformés par d'autres corps oxydants, outre l'ozone. Ainsi l'iode est isolé par la production de la combustion vive (le peroxyde d'hydrogène, l'acide azoteux) et par le chlore. Il faut aussi bien surveiller le chlore à la combustion des carbonides contenant du chlore, car l'acide chlorhydrique qui se forme se dissocie à la surface de la flamme (1).

Dans mes expériences, la formation d'acide chlorhydrique était constamment exclue ; du peroxyde d'hydrogène et de l'acide azoteux pouvaient cependant s'y former. Je n'ai pu employer par suite l'iodure de potassium amidonné pour la reconnaissance de l'ozone.

Le papier imprégné de protoxyde de *thallium* m'a donné de meilleures espérances. Par des expériences préalables, j'ai appris que ni la solution du peroxyde d'hydrogène, ni le peroxyde d'hydrogène volatilisé avec la vapeur d'eau ne transforment la couleur du papier imprégné d'oxyde de *thallium*. Des vapeurs de l'acide azoteux le brunissent ; mais si l'action est durable, la couleur brune disparaît par suite de la formation de l'azotate de *thallium*. Mais s'il se trouve en présence de l'ozone et de l'acide azoteux ou bien des oxydes supérieurs de l'azote, et l'ozone est en excès, le peroxyde de *thallium* formé au moyen du protoxyde de *thallium* ne change pas sa couleur brune ou noire. Par ces propriétés, nous pouvons faire réagir avec sûreté par le papier de protoxyde de *thallium* sur l'ozone en présence des oxydes supérieurs de l'azote et du peroxyde d'hydrogène.

Il est à remarquer que, dans une solution étendue, le peroxyde d'hydrogène se maintient en présence de l'ozone ; par contre, le peroxyde d'hydrogène en excès détruit l'ozone. Il s'ensuit que ces

(1) *Math. u. Naturw. Bericht. aus Unzarn.*, t. 6, p. 419.

deux corps ne peuvent se trouver l'un en présence de l'autre, à moins que l'ozone ne soit en excès.

Nous avons essayé le papier de tournesol de Houzeau (1) (coloré en rouge) et imprégné d'iodure de potassium comme le réactif spécial de l'ozone. La couleur rouge de ce papier sera plus ou moins bleuie par l'hydroxyde de potassium formé sous l'action de l'ozone. On pourrait beaucoup se fier au papier réactif de Houzeau si la solution d'iode étendue, surtout en contenant déjà un peu d'acide iodhydrique, ne bleuissait pas ce papier rouge. La transformation de couleur n'est donc pas une qualité exclusive de l'ozone, puisqu'elle peut être provoquée par le chlore dilué, par le peroxyde d'hydrogène, par le peroxyde d'azote contenant de l'air. D'où il suit que la reconnaissance de la présence de l'ozone par le papier de Houzeau n'est pas plus sûre que celle opérée par le papier de Schönbein imprégné d'iodure de potassium contenant de l'amidon.

Outre le protoxyde de thallium, la solution étendue de la benzinesulfoacide-azo-α-naphtylamine obtenue par la réaction de Griess est aussi un réactif sûr de l'ozone. En effet, si l'ozone agit sur elle assez longtemps sous la lumière diffure, sa couleur rouge tourne en jaune, et elle ne peut être rétablie ni par l'acide sulfanilique dissoute dans l'acide acétique, ni par la naphtylamine dissoute dans l'acide acétique. Cette réaction est assurée même s'il se trouve en présence de l'ozone une petite quantité d'acide azoteux. Mais si ce corps est en excès, surtout si l'on a employé en excès l'acide sulfanilique et la naphtylamine à la préparation de l'amido-azo-colorant, il se présente le même fait que j'ai décrit à propos de l'action de l'acide azoteux sur la benzinesulfoacide-azo-α-naphtylamine, c'est-à-dire qu'il se forme des solutions diazoïques par l'action de l'acide azoteux, qui produisent de nouveau la couleur rouge avec la naphtylamine.

Les réactifs employés généralement pour reconnaître la présence du peroxyde d'hydrogène sont: 1° l'iodure de potassium contenant de l'amidon; 2° l'acide chromique en présence de l'éther; 3° le permanganate de potassium acidulé par l'acide sulfurique; 4° le bioxide de titane (l'acide titanique) dissous dans l'acide sulfurique concentré.

Schöne (2) apprécie parmi ces réactifs surtout l'iodure de potas-

(1) FEHLING, *Handronterbuch d. Chemie*, t. 9, p. 1013.

(1) Schöne (*Bericht*, 1874, p. 1695) parle de 1/20 millionième; quant à moi, je n'ai pu avoir moins de 1/2 millionième. Wilm et Hanriot, dans le *Traité de Chimie*, t. 1, p. 260, publient ce même chiffre comme limite de la sensibilité.

sium amidonné avec l'intervention du sulfate de protoxyde de fer étendu. Cette réaction est vraiment très sensible ; on a une réaction bien franche sur un demi-millionième de peroxyde d'hydrogène dans l'eau, et qui durait quelquefois 30-45 minutes.

J'ai obtenu même 1/5 millionième pour limite de la sensibilité. Mais puisque je n'ai jamais observé une telle sensibilité avec des solutions fraichement préparées, j'attribue l'augmentation de cette sensibilité plutôt à l'action de l'acide azoteux contenu dans l'air qu'à la nature incertaine du peroxyde d'hydrogène. La valeur de ce réactif est considérablement réduite par ce fait qu'en isolant l'acide azoteux de la solution titrée d'azotite de potassium par quelques gouttes d'acide sulfureux de 2 0/0, et y versant de l'iodure de potassium contenant de l'amidon, enfin en y ajoutant une goutte de protoxyde de sulfate de fer étendu et en l'agitant, on pourra constater tout aussi bien une 6 millionième partie de l'hydrate d'acide azoteux avec la demi-millionième partie du peroxyde d'hydrogène.

L'action du peroxyde d'hydrogène sur l'acide chromique est très simple et offre une réaction magnifique pour reconnaître le peroxyde d'hydrogène, si l'éther ne peut agir sur l'acide chromique de la même manière que le peroxyde d'hydrogène.

Il est également essentiel pour la réaction qu'on ne se serve pas d'une solution de bichromate de potassium et d'acide sulfurique concentré. J'emploie du bichromate de potassium de 1/10° 0/0. Cette réaction a le désavantage qu'on ne peut s'en servir en une dilution moindre que 1 : 8500. L'ozone continue aussi l'oxydation de l'acide chromique. Il est vrai qu'on n'emploie l'acide chromique et l'éther que pour reconnaître le peroxyde d'hydrogène en dissolution, lorsque, ne sentant pas l'odeur de l'ozone et par suite excluant la possibilité de sa présence, on est pourtant laissé en doute.

La solution de permanganate de potassium acidulé avec l'acide sulfurique est un réactif incertain pour reconnaître le peroxyde d'hydrogène, car elle se décolore sous l'action de l'acide azoteux aussi bien que sous celle du peroxyde d'hydrogène.

Le bioxyde de titane, dissous dans l'acide sulfurique concentré, est un réactif sûr, mais peu sensible du peroxyde d'hydrogène. La sensibilité dépend de la manière d'effectuer la réaction. Si nous mélangeons le liquide destiné à démontrer la présence du peroxyde d'hydrogène avec la solution du bioxide de titane, il apparait une coloration plus ou moins foncée de jaune d'orange. Mais cette coloration, opérant avec des solutions trop diluées, est à peine re-

connaissable, puisque la solution de bioxyde de titane elle-même a une faible teinte jaune brunâtre.

Je prépare la solution de bixoyde de titane de la manière suivante : je dissous 1 gramme de bioxyde de titane dans 100 grammes d'acide sulfurique concentré et chauffé. Si pendant le chauffage la solution devient trouble, après l'avoir refroidie, je verse cette solution goutte à goutte dans 20 centimètres cubes d'eau, et par l'agitation elle redevient parfaitement claire.

On procède à la réaction en introduisant dans un tube étroit 2 à 3 centimètres cubes de solution de bioxyde de titane et en coulant au-dessus avec précaution 1 à 5 centimètres cubes de solution de peroxyde d'hydrogène, selon qu'elle est plus ou moins concentrée. La couche supérieure contenant le peroxyde d'hydrogène devient jaune d'orange plus ou moins foncé, selon la densité de la solution. Il sera bon de remuer la couche supérieure sans la mélanger cependant avec l'inférieure. La coloration plus foncée des points de contact rend la couche supérieure également plus foncée. Par ce réactif, le peroxyde d'hydrogène dilué à 1 : 90 millième est franchement reconnaissable. La solution de bioxyde de titane, bien qu'elle soit vingt fois moins sensible que l'iodure de potassium contenant de l'amidon, a l'avantage pourtant de ne pas s'altérer sous l'action de l'acide azoteux et de l'eau ozonisée, et par suite elle est un réactif parfaitement sûr du peroxyde d'hydrogène, même en présence de ces corps, jusqu'à la dilution de 1 : 90 millième.

Le colorant amido-azoïque obtenu par la réaction de Griess ne peut servir de réactif pour le peroxyde d'hydrogène, car, comme je l'ai démontré au deuxième article, il ne peut être décoloré par le peroxyde d'hydrogène même exposé à l'influence immédiate des rayons du soleil, à moins que l'action ne se prolonge considérablement.

J'ai essayé de me servir du papier de Wurster, imprégné de tétra et de diméthyl-phénylènediamine. Je les ai trouvés très sensibles ; mais comme la diphénylamine, ces papiers s'altèrent aussi sous l'action de tous les corps oxydants. Ils ne peuvent servir à une expérience de contrôle non plus, car venant d'être humectés, ils se colorent en quelques secondes même sous les rayons du soleil.

M'étant parfaitement assuré que l'on peut employer avec toute certitude le papier imprégné de protoxyde de thallium et la solution de benzinesulfo-acide-azo-a-naphtylamine, comme des réactifs de l'ozone; puis le bioxyde de titane dissous dans l'acide sulfurique

concentré comme les réactifs du peroxyde d'hydrogène au moins entre les limites de leur sensibilité ; ayant appris ensuite par les expériences mentionnées que l'acide azoteux et les oxydes supérieurs de l'azote se maintiennent pour certain temps en présence de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène dans une solution neutre ou alcaline, j'ai procédé à l'étude des produits de la combustion vive.

Dans mes expériences, j'ai surveillé les produits oxydants qui se formaient pendant la combustion de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, du méthane, du gaz d'éclairage, de l'alcool, de l'éther, du pétrole, de la benzine, de la bougie stéarine, du magnésium, du zinc, de la limaille de fer, du soufre et du phosphore. J'ai examiné ensuite la fumée sortant des fourneaux chauffés avec bois et avec coke, l'air entourant l'arc voltaïque et les produits formés pendant la combustion lente du phosphore.

Avant tout je voulus établir la formation de l'ozone. Il était superflu de chercher l'ozone pendant la combustion vive du soufre et du phosphore. Le dioxyde du soufre et le trioxyde de phosphore obtenus par la combustion du phosphore et facilement réductibles empêchent la formation de l'ozone.

Puisque le coefficient d'absorption de l'ozone dans l'eau est minime, l'eau produite pendant la combustion de celle sublimée des produits de la combustion ne pouvait pas être employée à la reconnaissance de l'ozone, et j'ai dû me servir de l'air mêlé aux produits de la combustion ou bien de l'oxygène.

J'ai essayé de brûler les différents gaz avec une mèche, et les carbonides combustibles en un alambic de 5 litres de capacité et avec trois orifices, dont l'inférieur, tourné en bas et exactement bouché, portait la flamme. L'un des orifices latéraux laissait entrer l'air pur par un tuyau, et par l'autre j'ai introduit les substances combustibles sur la surface de l'eau et en les faisant passer par les divers réactifs. On pouvait brûler de cette manière de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, du gaz d'éclairage, de l'hydrogène saturé de la vapeur d'éther pendant la durée de 10 à 15 secondes ; mais alors la flamme de chaque corps s'est éteinte, car on ne pouvait rétablir la proportion voulue entre la quantité de l'oxygène employée et introduite. L'éloignement des combustibles n'y a rien remédié. D'ailleurs, comme la combustion s'effectuait par ce procédé, ou sous une pression, ou dans l'air raréfié, j'ai abandonné l'expérience de la combustion dans un espace clos par les raisons que : 1° qu'il y a une telle différence entre l'air mêlé aux produits de la combustion et entre l'air ordinaire que l'emploi de l'air pur

pur n'est pas motivé; 2° on ne pouvait brûler ainsi le gaz des marais et la benzine, pas même un seul instant. Je changeai de procédé et je couvris la flamme avec un tuyau de verre de 22 centimètres de longueur et de 36 millimètres de diamètre, ayant à l'extrémité supérieure un tube de 12 millimètres de diamètre par lequel j'ai fait passer les combustibles gazeux. J'ai recueilli les produits de la combustion pour pouvoir déterminer l'odeur.

Les réactifs étaient : 1° 10 centimètres cubes de solution d'iodure de potassium amidonnée ; 2° papier imprégné de protoxyde de thallium ; 3° papier de tournesol rouge mi-ioduré ; 4° 10 centimètres cubes de solution de colorant amido-azoïque préparée au moyen de l'azotite de potassium correspondant à 2/1000 milligrammes d'acide azoteux. Les solutions se trouvaient dans un appareil d'absorption de Winkler, et les papiers tournesol dans un tube de verre.

J'ai introduit les bandes de papier pliées dans le tube pour qu'une partie au moins en soit exposée au passage du gaz et pour avoir une comparaison ; outre le papier rouge imprégné d'iodure de potassium, j'y ai mis encore un autre papier tournesol mouillé d'eau. Pour jonction je n'ai employé que des bouchons de verre ou de liège quelquefois. Devant le papier imprégné de protoxyde de thallium et d'iodure de potassium, se trouvait toujours un appareil de Winkler pour que la vapeur d'eau s'y condense paisiblement et ne dilue pas les réactifs sur le papier.

Voici les résultats :

1° Les produits de combustion recueillis n'avaient jamais l'odeur de l'ozone ;

2° Le gaz de l'éclairage et le produit des gaz susmentionnés (excepté celui de la benzine) bleuissait la dissolution d'iodure de potassium amidonnée en 2-6 minutes. Il y avait du bioxyde de soufre parmi les produits du gaz de l'éclairage et de la benzine, et c'était la cause pour laquelle l'iode déjà isolé n'a pas agi. On ne peut pas brûler la benzine mêlée à l'air sans qu'il ne se forme une flamme fuligineuse. En mêlant de l'oxygène à l'air, la flamme est belle et éblouissante. Mais c'est avec la lampe de Schoth qu'on la brûle le mieux, la benzine y étant mêlée à l'air avant la combustion ;

3° Le papier de protoxyde de thallium ne s'est pas même coloré dans un espace de 2-3 heures ;

4° Le papier de tournesol rouge mi-ioduré fut plus ou moins bleui en 5 à 10 minutes avec le produit de chaque flamme, à l'exception de celle du gaz d'éclairage et de la benzine. Cette trans-

formation fut vivement activée et rendue plus intense par l'intervention de l'air recueilli de dessous la flamme, de l'hydrogène, de l'alcool et de la lampe au pétrole ;

5° Le colorant de la solution amido-azoïque s'est transformé en rouge plus foncé en 2-3 minutes, et cette coloration a continué. Les solutions devinrent jaunes dans l'espace de 15-60 minutes, à l'exception de celles des gaz de combustion.

La réaction avec les gaz de combustion ne s'achevait pas dans une grande dilution, même après des heures entières. La solution jaune, sous l'action de la naphtylamine, est redevenue rouge. Cette dernière réaction, comme j'avais observé, n'est obtenue que par l'excès de l'acide azoteux, *et par suite le colorant amido-azoïque, employé à la reconnaissance de l'ozone, a prouvé indirectement que dans les cas étudiés il s'est formé de l'acide azoteux et non pas de l'ozone.*

III. — Puisque dans l'air mêlé aux produits de la combustion on ne sentait pas l'odeur de l'ozone, mais bien des odeurs empyreumatiques,—puisque le papier imprégné de protoxyde de thallium n'a pas changé de couleur, et la coloration rouge du colorant amido-azoïque devenait plus intense d'abord, et s'est changée seulement plus tard en jaune transformable cependant en rouge avec la naphtylamine, — on doit en conclure qu'*il ne se forme pas de l'ozone par la combustion vive*, mais que la transformation du colorant amido-azoïque *prouve directement la formation de l'acide azoteux.* Cependant il y a encore deux réactions, le changement en bleu de la solution d'iodure de potassium amidonnée et du papier rouge tournesol mi-iodurée, lesquelles pourraient aussi bien prouver la présence du peroxyde d'hydrogène que celle de l'acide azoteux, ou bien de tous les deux à la fois.

On ne peut se servir de la solution d'iodure de potassium pour reconnaître le peroxyde d'hydrogène, ni du papier rouge d'iodure de potassium pour savoir si l'action a été provoquée par le peroxyde d'hydrogène. Par suite la présence du peroxyde d'hydrogène doit être prouvée par d'autres réactions. Par contre, si la transformation en bleu de ces réactifs fut causée par l'acide azoteux aussi, on pourra chercher de l'acide azoteux aussi dans la solution d'iodure de potassium et sur le papier de tournesol rouge mi-ioduré.

En effet, si l'iode est isolé par l'acide azoteux, il se produit un équivalent d'azotite de potassium, et nous pourrons parfaitement reconnaître l'azotite avec les réactifs de Griess en présence de l'iodure de potassium et de l'amidon ioduré. On chauffera d'abord la solution bleue mélangée avec de l'acide sulfanilique dissous en

un peu d'acide acétique, et quand la couleur de l'amidon ioduré aura disparu, on y ajoutera la solution de naphtylamine : s'il y avait de l'azotite, on obtiendra une solution rose plus ou moins foncée, selon la quantité de l'azotite. La solution une fois refroidie, le bleu de l'amidon ioduré et la couleur rose du colorant amido-azoïque deviennent violets.

On surveillera de la même manière le papier tournesol bleui, ayant soin de ne pas employer sur le papier de peu de surface trop d'eau et de n'employer que peu de réactif pour que la solution ne devienne pas diluée. Enfin si la solution était déjà jaune rougeâtre, après la recherche faite pour l'acide azoteux, surtout si l'action était trop faible, on essayera avec quelques gouttes de solution d'acide sulfureux de faire disparaître la couleur de la solution. Si la coloration a été produite par le colorant amido-azoïque, elle ne sera pas détruite par l'acide sulfureux. Dans ces expériences faites toutes les fois que la solution d'iodure de potassium amidonné ou le papier Houzeau s'est bleui, j'ai constaté, avec les réactifs de Griess, la présence de l'*acide azoteux*.

IV. — N'ayant pas trouvé d'ozone parmi les produits de la combustion vive, j'ai étudié la combustion lente du phosphore.

Dans un flacon Woulf de trois litres à trois ouvertures, j'ai placé douze morceaux de phosphore nouvellement fondu et roulé en lingot. Après avoir rempli d'eau distillée le flacon, j'ai fait sortir cette eau par le tuyau fixé dans le goulot du milieu en faisant entrer à sa place de l'air nettoyé par le tube entrant dans un des goulots latéraux et passant par l'appareil laveur. J'ai laissé pourtant dans le flacon assez d'eau pour que les morceaux de phosphore en soient couverts aux deux tiers environ.

Le flacon de Woulf communiquait avec la série des appareils suivants : deux tubes de Peligot, un appareil d'absorption de Winkler, un tube droit, un autre appareil de Winkler et l'appareil aspirant. Le premier tube de Peligot communiquant directement avec le flacon contenait 1 centimètre cube d'eau pure, le second en contenait 25 centimètres cubes; l'appareil était rempli de 20 centimètres cubes de solution étendue de colorant amido-azoïque; dans le tube droit était placé le papier imprégné de protoxyde de thallium; enfin dans le second appareil de Winkler (précédant l'appareil aspirant) étaient placés 25 centimètres cubes de solution d'iodure de potassium amidonné à 1 0/0.

A peine le phosphore était-il en contact avec l'air lavé que le flacon se remplit aussitôt d'une nuée épaisse, blanche et non trans-

parente. Quatre minutes après le colorant amido-azoïque commença à se décolorer; encore une minute et le papier de protoxyde de thallium se brunissait aussi; et encore douze minutes après la solution d'iodure de potassium amidonnée s'est tout à fait bleuie. En faisant passer 3,200 centimètres cubes d'air par l'appareil, le colorant amido-azoïque devint jaune, et on n'a pu changer la couleur rouge avec la naphtylamine, ce qui veut dire que *la transformation de couleur ne pouvait être produite que par l'ozone*, *puisque cette transformation a eu lieu sous lumière diffuse et en peu de temps.* Le papier imprégné de protoxyde de thallium se changea en brun foncé à la fin de l'expérience. Il résulte donc clairement de cette réaction qu'il se forme de l'ozone pendant la combustion lente du phosphore. J'ai employé l'eau des tubes de Peligot pour reconnaître, entre les autres produits oxydants, le peroxyde d'hydrogène aussi, mais je ne l'ai pas trouvé dans ces tubes; par contre, l'eau entourant les lingots de phosphore donnait une réaction précise avec le bioxyde de titane dissous dans l'acide sulfurique concentré. — Cette expérience approuve en partie Kingtett, qui a constaté la formation du peroxyde d'hydrogène pendant la combustion lente du phosphore.

V. — J'examinerai ensuite s'il se forme du peroxyde d'hydrogène pendant la combustion vive? J'ai répété avant tout quelques-unes des expériences de Traube, qui m'ont fourni des renseignements intéressants à cet égard. Les énoncés de Traube, d'après lesquels l'oxyde de carbone ne brûle pas dans l'air séché sur l'acide sulfurique, mais bien dans l'air humide; que si l'on porte en contact la surface d'eau avec l'oxyde de carbone ou avec la flamme de l'hydrogène, l'eau contiendra du peroxyde d'hydrogène, sont absolument justes. Cependant si je brûlais l'oxyde de carbone dans un alambic rempli d'air humide et en mêlant les produits de la combustion avec 3 à 4 centimètres cubes d'eau et en les agitant, j'ai trouvé quelquefois dans l'eau et dans celle formée par la combustion de l'hydrogène du peroxyde d'hydrogène, et d'autrefois pas du tout. La raison en est que le peroxyde d'hydrogène ne se présente que lorsque l'oxyde de carbone ou la flamme de l'hydrogène peut venir en contact avec l'eau des parois de l'alambic. Mais si l'on a soin que la flamme reste petite et se maintienne constamment au centre de l'alambic, alors il n'y a pas de formation de peroxide d'hydrogène.

Ces études m'ont tracé la voie que je devais suivre dans mes expériences futures. J'ai voulu savoir avant tout si les différents gaz et vapeurs combustibles provoquent ou non la formation du peroxyde d'hydrogène, étant en contact avec l'eau? Ensuite si, en

faisant brûler des carbonides contenant de l'hydrogène et en recueillant l'eau des produits de combustion dans un lieu éloigné de l'opération, cette eau contiendra du peroxyde d'hydrogène ou non? Enfin, en brûlant l'oxyde de carbone à l'air et en faisant passer le produit mêlé à l'air à travers 5 centimètres cubes d'eau, ou en faisant passer de la même manière du gaz de combustion, — l'eau absorbera-t-elle du peroxyde d'hydrogène ou non?

Pour résoudre la première question, j'ai brûlé de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène, du méthane, du gaz d'éclairage, de l'alcool, de l'éther, du pétrole, des bougies de stéarine et de la benzine. J'ai brûlé l'oxyde de carbone, l'hydrogène, le méthane et le gaz d'éclairage à leur sortie d'un tuyau recourbé en bas de 1,5 millimètres de diamètre; la benzine avec une lampe de Schoth, et l'alcool avec la lampe à souder en dirigeant la flamme dans l'eau. J'ai dirigé la flamme de la bougie avec le chalumeau. J'ai saturé l'eau de peroxyde d'hydrogène en 2 ou 3 minutes avec chaque flamme en exceptant celle du gaz d'éclairage et de la benzine. Je n'ai pas réussi avec ces deux corps à cause de leur teneur en soufre. Mais en brûlant le gaz d'éclairage avec un chalumeau à bouche ou la benzine mêlée à l'hydrogène avec le chalumeau à main et en dirigeant ces flammes dans l'eau, elle devenait saturée de peroxyde d'hydrogène. La différence entre ces deux réactions trouve peut-être son explication dans le fait que, dans cette dernière réaction, on a pu produire proportionnellement plus de peroxyde d'hydrogène que ce qui aurait suffi pour oxyder l'acide sulfureux. — On peut attribuer ensuite le résultat plus favorable d'une part à l'oxygène contenu dans l'air qu'on y a mêlé préalablement, d'autre part à la température plus élevée de la flamme. J'ai observé en effet qu'avec le chalumeau à main j'ai toujours mieux réussi pour tous les gaz employés. L'éther que j'ai brûlé en le coulant sur l'eau d'une capsule de porcelaine donnait de bons résultats. Essayant ainsi la benzine purifiée, je n'ai pu constater la présence du peroxyde d'hydrogène qu'en brûlant plusieurs fois la benzine sur la surface de l'eau.

A l'égard de la seconde question, j'ai condensé l'eau des produits des corps mentionnés dans le tube absorbant refroidi de Winckler. *Je n'ai jamais trouvé de peroxyde d'hydrogène dans l'eau.* Le charbon de bois brûlé dans un courant d'air ou d'oxygène laissait l'eau, que j'ai recueillie dans un réservoir refroidi, tout à fait dépourvue de peroxyde d'hydrogène.

Quant à la troisième question, j'ai fait passer à travers 5 centimètres cubes d'eau pure 2,5 litres de produit de combustion de

l'oxyde de carbone, et dans une autre expérience 60 litres de gaz de combustion à travers la même quantité d'eau pure. J'obtins un résultat négatif dans les deux cas.

Je crois nécessaire de faire observer à l'égard de mon procédé pour la reconnaissance du peroxyde d'hydrogène que, dans les cas où j'ai trouvé du peroxyde d'hydrogène, il y avait aussi de l'acide azoteux et azotique, et, par conséquent, je n'ai pas pu me servir de l'iodure de potassium et du permanganate de potassium, réactifs employés par Traube.

Traube observe qu'il obtint une réaction sur le peroxyde d'hydrogène avec l'acide chromique et avec l'éther aussi. Quant à moi, je n'ai pas reconnu dans l'eau touchée par la flamme la présence du peroxyde d'hydrogène opérant avec de l'éther purifié, avec le bichromate de potassium de 1/10 0/0 et avec l'acide sulfurique de 10 0/0, pas même alors que j'ai trouvé des colorations jaunes remarquables avec le bioxyde de titane dissous dans l'acide sulfurique. Ceci veut dire qu'en donnant avec la flamme à l'eau le contenu de peroxyde d'hydrogène, ce contenu ne montait pas à 1 : 8500.

VI. — Je me suis proposé d'examiner s'il se forme des oxydes supérieurs de l'azote pendant la combustion vive et, dans le cas affirmatif, si l'union dépend de la température de la combustion.

J'ai dit plus haut que j'ai toujours trouvé de l'acide azoteux et azotique aussi avec le peroxyde d'hydrogène. Mes expériences ont prouvé que si la flamme touche l'eau ou s'il se condense de l'eau des produits de la combustion, ou bien encore si l'on fait passer les produits de la combustion à travers l'eau, la réaction de l'acide azoteux est beaucoup plus faible qu'elle n'est pas lorsque les produits de la combustion traversent la solution alcaline étendue. Il suffit d'ajouter à l'eau 2 0/00 de soude pour rendre beaucoup plus énergique la réaction, et la solution très faiblement acidulée absorbe à peine quelque chose de l'oxyde supérieur de l'azote. J'ai donc fait réagir à part sur l'acide azoteux et azotique tous les corps que j'employais pour reconnaître l'ozone et le peroxyde d'hydrogène ; c'est de la sorte que j'ai toujours fait traverser une solution de soude à 2 0/00 privée d'azotite et d'azotate par les produits de la combustion. — Trois minutes suffisent parfaitement pour obtenir une réaction intense sur l'acide azoteux, mais l'acide azotique n'est pas reconnaissable dans une solution formée en si peu de temps. On a absolument besoin de quinze à vingt minutes de combustion de tous les corps, on peut dire, pour que la réaction

de l'acide azotique soit également sensible. Cependant, dans l'air entourant l'arc voltaïque après dix minutes de traversée, la réaction de l'acide azotique fut suffisamment vive (1). J'eus les réactions les plus faibles avec les gaz de combustion, ce qui est expliqué par le fait que les produits de la combustion s'étaient mêlés à beaucoup d'air dans le gaz de combustion. Par contre, la réaction était très intense dans une solution de soude saturée des produits formés par la combustion du charbon de bois dans l'oxygène, comme on a pu attendre après les expériences anciennes de l'analyse des carbonides contenant de l'azote.

Puisque, dans les cas mentionnés dont je ne pouvais attribuer la formation qu'à la combinaison de l'azote et de l'oxygène par la chaleur dégagée pendant la combustion, je voyais se poser la question, à savoir *s'il se formait des oxydes supérieurs de l'azote par la combustion sans flamme des corps solides?*

A cet effet, j'ai brûlé, dans un tube avec de l'air purifié et de l'oxygène, du magnésium, du fer réduit par l'hydrogène, du zinc, tous ces métaux épurés de l'azotite se trouvant à la surface, et j'ai examiné le courant de l'air et de l'oxygène pour savoir s'ils donnent ou non à la solution de soude des produits qui soient sensibles à la réaction de l'acide azoteux. L'épuration de ces métaux est absolument nécessaire, car en les prenant tels qu'ils se trouvent dans le commerce et les agitant dans l'eau bouillante, cette eau, recueillie et examinée avec les réactifs de Griess, offrira une réaction intense de l'acide azoteux. Des expériences faites avec les métaux susmentionnés, il résulte qu'ayant été brûlés même dans un courant d'air, cet air qui les aura traversés contiendra un ou plusieurs oxydes supérieurs de l'azote. La réaction sera cependant plus intense si on les brûle dans l'oxygène contenant peu d'air, et elle sera la plus intense si l'on brûle du magnésium. L'eau contiendra les azotates des oxydes métalliques, et en plus grande proportion dans les produits formés dans l'air que de ceux formés dans l'oxygène. S'il n'a brûlé qu'une petite quantité de métal, on ne pourra pas constater l'azotate avec la diphénylamine dans les produits de combustion; mais on en prouvera la présence en brûlant environ 30 centigrammes de magnésium dans un alambic un peu plus grand, au fond duquel se trouve 25 centimètres cubes d'eau, puis en agitant fortement le produit avec l'eau et en le chauffant un peu. On examinera ensuite la solution filtrée avec le procédé

(1) J. Dewar, en 1880, ne reconnaît dans l'arc voltaïque que de l'acide azoteux. (*Jahresb.*, 1880, p. 200.)

réuni de Griess et de Riccini, pour constater la présence de l'acide azoteux et azotique.

On pourra se demander ici s'il y a quelque connexion entre la formation des oxydes supérieurs de l'azote et la température de la combustion. Pour le moment, je ne pourrais y répondre définitivement; mais il résulte déjà de mes expériences faites qu'avec l'accroissement de la température de la combustion augmente la quantité des oxydes supérieurs de l'azote. Ne m'étant pas occupé jusqu'ici de la détermination précise de la quantité des produits de la combustion, je me réserve pour plus tard d'exposer cette connexion dans une forme exacte et démontrée par des expériences.

Il se présente un cas assez étrange en brûlant du soufre ou du phosphore dans l'air dans un alambic de 4 ou 5 litres. On verse préalablement 25 centimètres cubes d'eau dans l'alambic et on y brûle peu à peu 3 ou 4 grammes de soufre ou du phosphore. En agitant l'eau avec les produits de la combustion, on n'y trouvera pas d'acide azoteux du tout ni directement d'acide azotique. Mais si l'on concentre les solutions à 2 ou 3 dixièmes de centimètre cube dans un vase clos et dans un courant d'air lavé dans le résidu, l'acide azotique sera déjà reconnaissable par la diphénylamine. Il est clair qu'à la combustion du soufre et du phosphore il ne peut pas se former un corps oxydant tel que l'acide azoteux; mais il est compréhensible qu'à un moment de la combustion il se forme du peroxyde de l'azote, lequel, avec l'eau, se tranforme au moins partiellement en acide azotique et se maintient tel, étant trop dilué pour s'oxyder.

VII. — Je parlerai encore de quelques expériences. On comprend qu'en brûlant dans l'eudiomètre de l'hydrogène pur et sec mêlé à l'oxygène il peut se former du peroxyde d'hydrogène comme produit secondaire, et de l'ozone en brûlant de l'oxyde de carbone mêlé à l'oxygène. La première supposition est motivée par le fait que la flamme de l'hydrogène donne du peroxyde d'hydrogène à l'eau ; pour la seconde, on se figure que l'ozone se forme par la nouvelle disposition d'équilibre des atomes sous l'action de l'oxygène. Pour vérifier ces suppositions, j'ai exécuté deux séries d'expériences : dans la première, l'hydrogène ou l'oxyde de carbone était en excès, et dans la seconde l'oxygène. J'ai obtenu de l'hydrogène dans l'électrolyse de l'eau acidulée ; j'ai préparé l'oxyde de carbone avec l'acide formique concentré et l'acide sulfurique concentré et l'oxygène par le chlorate de potassium. Ne me contentant pas du séchage opéré préalablement, j'ai encore exposé les gaz pendant trois jours sur l'acide phosphorique dans un gazo-

mètre à mercure. J'ai introduit les gaz dans l'eudiomètre avec le plus grand soin pour empêcher que l'air ne s'y mêle. Il n'est pas nécessaire d'énumérer les détails des expériences. On a opéré avec des gaz parfaitement purs. Dans chaque expérience, outre les produits principaux, c'est-à-dire outre l'eau ou le bioxyde de carbone, étaient toujours présents quelques autres produits secondaires oxydants; ceci fut prouvé par la solution d'iodure de potassium amidonnée et par le papier de Wurster. Mais ce produit oxydant n'agissait ni sur le papier imprégné de protoxyde de thallium, ni ne provoquait une réaction, étant dilué de 1 centimètre cube d'eau et en présence de l'acide chromique et de l'éther, ou du bioxyde de titane dissous.

En d'autres termes, *on ne pouvait le prendre ni pour de l'ozone ni pour du peroxyde d'hydrogène*. Mais en agitant les produits après la détonation avec 5 centimètres cubes de soude pure, j'ai pu provoquer une réaction d'acide azotique avec la solution de soude. J'ai employé aussi la solution colorée de l'iodure de potassium amidonné pour reconnaître l'acide azoteux, et la réaction a réussi dans ces cas également. Il faut considérer que je n'ai brûlé que 300 centimètres cubes de mélange de gaz en opérant successivement dans le même eudiomètre; je n'avais pas à ma disposition tant de produits secondaires pour pouvoir reconnaître commodément l'acide azotique aussi. Mais cela n'était pas non plus mon intention, car d'abord je savais par mes expériences que là où il se trouvait de l'acide azoteux, l'acide azotique ne manquait pas non plus, ensuite parce que les expériences de M. Weilh (1) prouvent également que si l'on brûle du gaz tonnant mêlé à l'air l'acide azotique accompagne la présence de l'acide azoteux.

Ces expériences m'ont appris encore que quel que soit dans l'eudiomètre le rapport de l'hydrogène à l'oxygène ou bien de l'oxyde de carbone à l'oxygène, il ne se formera ni de peroxyde d'hydrogène ni d'ozone, mais que l'azote s'oxyde en bioxyde ou en peroxyde par l'air contenu dans le gaz employé à l'expérience. On peut attribuer l'oxydation à ce fait. Je suis également convaincu du fait, mentionné d'ailleurs par plusieurs savants, que, s'il n'est pas tout à fait impossible, il est du moins très difficile de produire des gaz purs et débarrassés de l'azote ou, mieux encore, de l'air.

VIII. *Conclusions*. — Je peux affirmer, en me basant sur les résultats obtenus par l'examen des produits secondaires de la

(1) *Berichte*, 1889, n° 5, Ref., p. 169.

combustion vive, où il se forme de l'ozone, de même qu'il n'y a pas de combustion vive exécutée avec de l'air épuré ou bien avec de l'oxygène mêlé à l'air, où l'on puisse constater la formation du peroxyde d'hydrogène sans la diminution de la température de la combustion au moyen de l'eau. Par contre, toute combustion vive, hormis celle qui forme des produits réducteurs, a pour suite infaillible la formation d'un ou de plusieurs oxydes supérieurs de l'azote, lesquels apparaîtront, sous l'action de l'eau, sous la forme de l'acide azoteux ou azotique. S'il se forme des corps réducteurs à la combustion vive, comme cela arrive à la combustion du soufre et du phosphore, on ne trouvera pas d'acide azoteux, mais seulement des traces d'acide azotique.

Si l'on pense que l'ozone se décompose totalement au-dessus de 240° et le peroxyde d'hydrogène au faible rouge blanc, il n'est pas à admettre que ces corps se maintiennent dans une flamme. Les oxydes d'azote sont tout à fait différents. La chaleur de la combustion, comme une énergie, provoque l'union de l'azote avec l'oxygène, et il est à supposer que, même à 500°, il se sépare de la substance combustible une certaine quantité de peroxyde d'azote (1).

Ceci produit avec de l'eau de l'hydrate d'acide azoteux et d'hydrate d'acide azotique, avec des alcalis, des azotites et des azotates. On trouvera une réaction intense sur l'azotite au bout de deux à trois minutes à chaque combustion vive, mais on ne peut pas constater la présence des azotates avec la diphénylamine dans les produits recueillis en si peu de temps. La différence pourrait trouver son explication dans le fait que la réaction de l'azotate, relativement à celle de l'azotite, est peu sensible ; mais il n'exclut pas non plus la formation du peroxyde d'azote ou même du trioxyde d'azote autour de la flamme, lesquels peuvent s'en éloigner sous cette forme, ce qui augmente la formation de l'azotite. Et si l'on suppose la formation du bioxyde d'azote sur l'enveloppe extérieure de la flamme, soit par l'union directe de l'azote et de l'oxygène, soit par la décomposition, on devra admettre aussi celle du trioxyde d'azote, vu les expériences de M. Berthelot, qui prouvent que, dans un excès d'oxygène, le bioxyde d'azote forme d'abord un trioxyde et puis un peroxyde.

Il est très remarquable que par la combustion lente du phosphore il y a aussi du peroxyde d'hydrogène dans l'eau environnant le phosphore. Mais considérant qu'autour du phosphore la tempéra-

(1) Berthelot, *Jahresb.*, 1874, p. 221; *Comptes rendus*, p. 77-1448.

ture n'est pas trop élevée, mais approchant de celle qui se développe lorsqu'on dirige dans l'eau la flamme d'un gaz mêlé à l'air, et que l'ozone agit sur l'eau presque au moment de la naissance; il est probable que ces circonstances sont assez favorables pour que l'eau s'oxyde en peroxyde d'hydrogène.

Une fois démontré que la combustion vive ne donne pas naissance à l'ozone ni au peroxyde d'hydrogène, mais qu'au contraire il s'y forme toujours un ou plusieurs oxydes de l'azote, desquels naissent de l'acide azoteux et de l'hydrate d'acide azotique, ou bien de l'azotite et de l'azotate, on se demande si l'oxyde ou les oxydes d'azote n'ont pas un rôle plus important dans la composition de l'air, dans l'économie des végétaux, comme on l'a cru jusqu'ici, et si l'on a justement attribué ces réactions à l'ozone et au peroxyde d'hydrogène contenus dans l'air, ou bien si ces réactions ne naissent pas entièrement ou en partie de l'acide azoteux? Je répondrai à ces questions importantes dans l'article suivant.

N° 132. — Y a-t-il de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène dans l'air (V)? par M. L. ILOSVAY de N. ILOSVA.

I. — Depuis que Schönbein a publié, dans son mémoire sur l'ozone, que l'odeur de l'air qu'on sent pendant les orages tire son origine de l'ozone (1), il nous a été légué la tradition combattue quelquefois, mais non démentie, que l'ozone est un composant constant de l'air, et que, là où il manque, ce sont les circonstances locales qui l'occasionnent; et depuis que Meissner (2) a trouvé, en 1863, du peroxyde d'hydrogène dans l'air de la pluie accompagnée d'orage, Schönbein et beaucoup d'autres chimistes prouvèrent la présence du peroxyde d'hydrogène dans l'air.

A. Houzeau (3) a surtout des études précieuses sur la teneur d'ozone de l'air, et il n'y a pas d'étude plus approfondie que celle de Schöne (4) sur le peroxyde d'hydrogène contenu dans l'air.

Si les expériences sur lesquelles on a basé la présence de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène dans l'air étaient irréprochables, on devrait regarder comme vidée la question de savoir s'il y a ou non de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène dans l'air. Mais tant que nos connaissances sur la formation des corps dans l'air et sur leur

(1) Poggendorf, *Ann. d. Phys. und Chem.*, 1848, t. **22**, p. 631.
(2) *Jahresber.*, 1860, p. 180-181.
(3) *Annal. de Chim. et de Phys.* (5), t. **27**, p. 5.
(4) *Bericht.*, 1874, t. **7**, p. 1693.

reconnaissance seront incertaines, il faudra retenir ce problème comme irrésolu.

On sait qu'on a considéré l'oxygène naissant comme l'origine de la formation de l'ozone, par la combustion vive et lente, aux décharges électriques dans l'air et à l'évaporation de l'eau. On croit encore que, par la combustion lente, il se forme du peroxyde d'hydrogène aussi, et qu'il s'en forme également au moyen de la vapeur d'eau et de l'ammoniaque contenus dans l'air, et cela au détriment de l'ozone.

Dans aucune de mes expériences de la combustion vive, je n'ai trouvé de l'ozone. Je n'ai réussi non plus à reconnaître la formation de l'ozone dans l'évaporation de l'eau de la pluie fine formée artificiellement. D'ailleurs, il est *a priori* impossible que l'oxydation lente s'opérant dans la nature soit accompagnée de la naissance de l'ozone, car il faudrait trouver alors la plus grande quantité d'ozone près du sol, ce qui s'opposerait aux expériences de Hartley et de Scontetten (1). En faisant passer une étincelle électrique à travers l'air, c'est-à-dire en imitant l'éclair en petit, on trouve non pas de l'ozone, mais les oxydes supérieurs de l'azote, comme l'a publié déjà Cavendish et Böttger (2) aussi en 1858.

Si l'on fait passer l'air pur par un tube de verre, pendant qu'on laisse décharger les pointes de platine soudées dans le verre, et si l'on fait passer cet air à la sortie du tube à travers une solution étendue de soude, on pourra reconnaître dans la solution, au bout de trois minutes, une quantité considérable d'acide azoteux, et, au bout de quinze minutes, de l'acide azotique aussi. Il est vrai que si l'on continue longtemps l'expérience et que l'eau sortante vienne en contact avec le papier imprégné de protoxyde de thallium, au bout de quarante-cinq à cinquante minutes, ce papier brunira aussi, ce qui indiquerait la présence de l'ozone ; mais considérant que cette coloration brune disparaît entièrement quelque peu après, on devra exclure la présence de l'ozone. Cette réaction est analogue à celle qu'on observe en tenant le papier imprégné de protoxyde de thallium au-dessus de la vapeur de l'acide azotique fumant. L'oxyde supérieur de l'azote forme bien du peroxyde de thallium, mais celui-ci se transforme en azotate de thallium incolore.

On peut également démontrer la présence de l'oxyde supérieur de l'azote par la machine électrique de Holtz en fonction ; mais, dans cet appareil, il se forme de l'ozone aussi, ce qui est prouvé

(1) FEHLING, *Handronterbuch*, t. 4, p. 1087.
(2) *Jahresbericht*, 1858, p. 102.

par la forte odeur, par la coloration brune constante du papier de protoxyde de thallium et par la transformation du colorant amido-azoïque. Si l'on fait aspirer l'air pris près de la machine de Holz à travers le colorant amido-azoïque, la couleur en devient plus foncée pour un moment, puis se jaunit; mais la couleur rose n'apparaîtra plus avec la naphtylamine.

S'il y a dans l'air des décharges silencieuses ou de l'effluve de la nature de celle de la machine de Holz, on peut se figurer qu'il se forme en proportion beaucoup plus d'ozone que d'acide azoteux ou d'oxyde supérieur de l'azote, et la faible pression partielle sous laquelle se trouvent ces corps leur permet de se maintenir les uns à côté des autres. Par suite, nous pouvons affirmer avec la plus grande probabilité que, s'il se forme de l'ozone dans l'air, cette formation par analogie n'a qu'une seule condition : la décharge silencieuse électrique (1). On se demandera maintenant si l'effluve est constante? Car si elle ne l'est pas, l'ozone ne pourra non plus être le composant constant de l'air, et si l'ozone est aussi la condition de la naissance du peroxyde d'hydrogène dans l'air, le peroxyde d'hydrogène aussi ne pourra s'y former constamment.

La combustion vive, comme je l'ai développé dans l'article précédent, ne peut donner naissance au peroxyde d'hydrogène qu'en certaines circonstances; par conséquent, elle ne peut être l'origine de la présence du peroxyde d'hydrogène dans l'air. On pourrait encore admettre que la lumière du soleil, comme énergie assistante, pousse les vapeurs d'eau contenues dans l'air à continuer l'oxydation; mais si cette supposition était vraie, il faudrait trouver alors du peroxyde d'hydrogène dans la buée précipitée sur les parois d'un vase rempli de mélange réfrigérant et exposé au soleil, dans l'eau formée du givre, ce que je n'ai jamais pu constater, mais bien *de l'acide azoteux et azotique et de l'ammoniaque.*

II. — On peut parler de la présence de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène dans l'air avec d'autant moins d'assurance qu'on ne peut expliquer catégoriquement leur formation, et que le procédé de leur reconnaissance n'est pas hors de doute. On a employé à la reconnaissance et de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène, sous des formes différentes, le même réactif, l'iodure de potassium, qui est une solution assez sensible; mais il n'est pas du tout le réactif caractéristique de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène.

(1) J'ai trouvé que la formation de l'ozone aussi par l'action des décharges silencieuses sur l'air ou sur l'oxygène ordinaire est combinée toujours avec la formation d'une petite quantité d'oxyde supérieur de l'azote.

J'ai discuté dans l'article précédent avec assez de détails les différents réactifs de ces corps; il me reste à parler encore d'un réactif du peroxyde d'hydrogène. Schöne mentionne d'avoir employé la teinture de gaïac et l'extrait de malt, réactifs proposés de Schönbein (1) comme très sensibles à la reconnaissance du peroxyde d'hydrogène. J'ai répété ces expériences, et j'ai observé qu'en mêlant à la solution du peroxyde d'hydrogène un peu de la teinture de gaïac, puis de l'extrait de malt, la couleur blanche se transforme bien en bleu, mais que cette transformation a lieu également avec de l'eau pure, en agitant la solution avec l'air, et mieux encore en opérant avec la solution d'azotite de potassium étendue, et plus visiblement dans une dilution de 1 : 100,000 que dans une solution plus concentrée. La dilution de 1 : 1000 n'est plus propre à l'expérience. La solution doit être neutre; en l'acidulant avec une goutte d'acide sulfurique, le mélange *s'est coloré en rose très clair*.

Mes doutes survenus à l'égard de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène d'air n'ont pas été dissipés par la dissertation de Wurster (2), publiée en 1886, car le réactif qu'il a employé pour reconnaître l'ozone, le papier de tétraméthylphénylènediamine, se transforme égalemont sous l'action de tout corps oxydant. Peut-être faut-il s'en servir d'une manière que je n'ai pas pu saisir dans sa dissertation.

III. — Puisque l'ozonomètre annonça dans l'air une *quantité* plus ou moins grande d'ozone (donc la présence d'un corps oxydant), j'ai été amené à chercher dans l'air extérieur (de la chambre), comme j'ai fait dans l'air intérieur, la présence de l'acide azoteux dans des circonstances les plus variées.

J'ai exposé 50 centimètres cubes de solution de soude à 2 0/00, depuis le 7 avril (1889) jusqu'au 17, trois fois par jour (de six heures de durée pendant le jour et de douze heures pendant la nuit) : 1° à la fenêtre du laboratoire regardant la rue; 2° sur le sol du jardin de la cour; 3° dans le canal souterrain de la cour. Réparant la perte du liquide évaporé avec de l'eau pure et examinant la solution avec le réactif de Griess modifié par moi, j'obtins pour résultat : 1° que la solution contenait de l'acide azoteux, dont la quantité croissait avec le temps; 2° que la réaction fut plus intense à la fenêtre du laboratoire qu'au jardin, et plus intense ici que dans la solution exposée dans le canal souterrain. Comme j'ai observé, par la méthode colorimétrique, que l'ammoniaque à

(1) *Journ. für prakt. Chemie*, 1868, p. 105-219.
(2) *Bericht.*, 1886, p. 3208-3217.

son tour est plus abondante dans la conduite souterraine, j'ai dû en déduire que l'acide azoteux est moins abondant sur le sol et dans le canal souterrain par les raisons que : 1° il s'oxyde partiellement, ou vient d'être fixé par l'ammoniaque, ou bien se condense sur le sol, sur les arbres, sur les parois du canal souterrain ; 2° les oxydes d'azote arrivés dans l'air avec les fumées ne s'étendent pas uniformément vers le bas et vers le haut. Deux de ces suppositions sont admissibles, c'est-à-dire que l'oxyde ou les oxydes supérieurs d'azote formés à la combustion ne s'étendent pas uniformément ; ensuite qu'il se condense en état libre ou fixé sur les surfaces des corps avoisinant le sol. Ceci est prouvé par l'observation d'après laquelle, pour des quantités égales de solution et de temps, dans les régions hautes il se trouve toujours plus d'acide azoteux que dans les basses; ensuite que, dans l'eau coulée le long des objets gisant par terre ou placés plus haut, l'acide azoteux est toujours reconnaissable, comme cela vient d'être certifié par les expériences de A. Baumann (1).

Cependant je ne puis prouver par des expériences que l'acide azoteux s'oxyde sur le sol ou dans la conduite souterraine.

IV. — Considérant que, dans la solution exposée à l'air, on a trouvé, outre l'acide azoteux, de l'acide azotique et de l'ammoniaque, et que l'azotite d'ammonium, donc l'acide azotique aussi, en présence d'acide carbonique, pourrait séparer de l'iode sur le papier ozonomètre, sans qu'il y ait dans l'air quelque oxyde supérieur de l'azote à l'état libre, j'ai cru nécessaire d'exécuter quelques expériences pour savoir s'il y a effectivement dans l'air de l'oxyde supérieur d'azote en état libre qui provoque la réaction d'acide azoteux.

Je partais du fait que l'azotate d'ammonium, aussi bien que l'azotite d'ammonium, chauffés, se décomposent de manière que, dans les produits de la décomposition, il ne se trouve aucun qui pourrait provoquer la naissance d'un azotite dans un milieu alcalin. Il faut simplement avoir soin que la température ne soit pas portée au rouge par l'azotate d'ammonium, lorsqu'il pourrait se présenter parmi les produits de la décomposition non seulement du monoxyde d'azote (Az^2O), mais aussi du bioxyde d'azote (Az^2O^2). J'ai procédé en aspirant très lentement, à travers un tube de verre de 60 centimètres de longueur, chauffé à 380°, la quantité de 24 litres d'air, de telle sorte qu'elle traversa successivement une solution de sulfate de protoxyde de fer, puis trois fois 20 centimètres cubes de

(1) *Die landwirtsch. Versuchs-Station*, t. **35**, p. 244.

solution de soude pure à 2 0/00 (dans l'appareil de Winkler), enfin une solution d'iodure de potassium de 1 0/0 acidulé par une goutte d'acide phosphorique pur. L'expérience finie, le sulfate de fer était inaltéré; j'ai observé dans le tube le plus proche une réaction intense, et dans les autres plus éloignés une réaction plus faible d'acide azoteux; la solution d'iodure de potassium s'est changée avec de l'amidon frais en violet très faible. Dans le premier tube, il y avait même de l'acide azotique, mais pas même de traces de l'ammoniaque. Il n'est pas impossible que, dans les expériences décrites, la réaction ait été provoquée par une quantité minime d'azotate et d'azotite, et l'ammoniaque n'était pas reconnaissable, parce que la sensibilité de sa réaction est moindre que celle de l'acide azoteux et azotique. Cependant il est plus admissible qu'il se trouve dans l'air et en état libre quelque oxyde supérieur de l'azote, et, comme tel, il agit sur l'ozonomètre et forme avec des alcalis des azotites et des azotates (1). Pendant que j'exécutais ces expériences, le contenu d'ozone de l'air variait entre 4-5°.

V. Pour compléter mes expériences, j'ai fait de fréquentes excursions dans les environs de Budapest, sur un mont (*Jànos-ous pozsonyi hegy*) élevé à 530 mètres au-dessus du niveau de la mer, et dont les penchants méridional et oriental sont couverts de chalets et de villas, et dans la vallée de l'ouest où s'étend un village (Budakesz). A l'occasion de ma première excursion (12 avril) il faisait un temps orageux avec vent de sud-ouest. Le vent n'a cessé de souffler depuis les 9 h. 45 m. du matin jusqu'à midi et trois quarts. A 10 h. 30 m. il commençait à pleuvoir. A cause du vent et de la pluie on ne pouvait examiner l'air; il fallait se contenter de l'eau de pluie recueillie. Dans l'eau recueillie pendant la première demi-heure se trouvait plus d'acide azoteux que dans celle recueillie pendant la deuxième et troisième demi-heure; dans celle de la quatrième il n'y avait pas même de traces d'acide azoteux.

Nous avons été plus heureux dans notre expédition du 14 avril. Le ciel était serein avec un vent faible mais constant de l'ouest.

Nous avons placé dans une tasse 50 centimètres cubes de soude

(1) Dans le livre de Roscœ-Schwtenomer (*Ausführliches Lehrbuch der Chemie*), on trouve que le peroxyde d'azote (Az^2O^4) avec de l'eau et par l'intervention de l'oxygène à la température ordinaire se change enfin en acide azotique. C'est ce corps qui se forme en plus grande proportion, mais il reste à côté de lui peu d'acide azoteux, dont il reste tant encore après une expérience opérée avec 300 centimètres cubes de gaz, qu'il ne se transforme totalement qu'au bout de 8-10 jours.

étendue sur le sol, autant à une hauteur de 5m,7. Les solutions étaient en contact avec l'air pendant six heures chacune. En réparant la perte d'eau évaporée, j'ai observé que la solution posée en haut s'est imbue d'une quantité d'acide azoteux majeure que n'en contenait celle posée sur le sol.

On a eu le même résultat le 21 juin, mais le 26 et le 27 juin donnaient des résultats opposés. La solution posée sur le sol contenait plus d'acide azoteux et de l'ammoniaque aussi. Il faut remarquer à l'égard de ces sortes d'expériences qu'en été on doit procéder immédiatement à l'examen de la solution, car un seul jour suffit pour que l'azotite continue l'oxydation, et après deux ou trois il n'y aura pas même de traces de l'azotite.

Au mois de juin, j'ai examiné toutes les pluies pour leur teneur en peroxyde d'hydrogène, mais le résultat était toujours négatif; de sorte que mes données sur l'eau de la pluie ne confirmaient pas davantage les observations de Schœne.

VI. Si je ne niais la présence de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène que par la seule raison que l'acide azoteux et l'azotite d'ammonium contenus dans l'air produisent les mêmes actions, je n'aurais rien fait de positif pour la résolution du problème. Je m'efforçai donc de prouver par des expériences qu'il y a de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène.

Dans mes expériences j'ai dû, autant que c'était possible, exclure l'acide azoteux. J'ai cherché dès lors à vérifier la présence de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène à la fois.

Les faits suivants me servaient de guide dans mes recherches :

1° Si le peroxyde d'hydrogène agit sur l'azotite alcalin, il l'oxyde en azotate ; et s'il est en excès en présence de l'hydrate alcalin et de l'azotite alcalin, il est reconnaissable aussi par le bioxide de titane dissous dans l'acide sulfurique.

2° Que l'air ozonisé traverse en 10-12 minutes 80 centimètres cubes d'acide sulfurique de 20 0/0 et 140 centimètres cubes de soude à 4 0/0, et jaunit en 8-10 minutes le colorant amido-azoïque étendu, et il agit sur la solution de protoxyde de thallium ou d'iodure de potassium, immédiatement après la traversée, comme s'il n'avait pas rencontré en son chemin de l'acide sulfurique et de la soude. Si la solution de la soude est plus concentrée, l'ozone la traverse plus lentement et l'action reste aussi un peu plus lente, mais la différence sera à peine apercevable si l'on opère avec de la soude débarrassée de l'azotite, c'est-à-dire avec un corps qui ne décompose pas l'ozone.

Je me figurais maintenant qu'en privant l'air de l'acide azoteux et en laissant agir sur les réactifs de l'ozone je trouverais au moins des traces de l'ozone. Puis s'il y a dans l'air, selon Schœne, une quantité considérable de peroxyde d'hydrogène, je pourrai la fixer en un peu de solution de soude, et constater sa présence soit directement par le fait que dans la solution alcaline il ne se trouvera pas de l'acide azoteux, mais bien de l'acide azotique, soit indirectement par un de ses réactifs.

Mon appareil se composait :

1° Un tube de Winkler rempli de 20 centimètres cubes de solution pure de soude ;

2° Un tube de Pettenkofer de 55 centimètres de longueur et rempli de 80 centimètres cubes d'acide sulfurique pur à 20 0/0 ;

3° Un tube de Pettenkofer d'un mètre de longueur et contenant 140 centimètres cubes de solution de soude à 4 0/0 ;

4° Un petit tube de Peligot avec 5 centimètres cubes de soude à 4 0/0 ;

5° Un tube d'absorption de Winkler avec 20 centimètres cubes de colorant amido-azoïque étendu ;

6° Un petit tube de Peligot tout à fait vide ;

7° Un tube de Winkler contenant 20 centimètres cubes de solution d'iodure de potassium à 1 0/0, acidulé avec une goutte d'acide phosphorique pur étendu ;

8° Un tube droit contenant d'un côté du papier de protoxyde de thallium et de l'autre du papier de Wurster, de tétraméthyl ;

9° Un petit tube de Peligot avec 5 centimètres cubes de solution de soude pure ;

10° Un tube droit avec l'ozonomètre sec de Lender ;

11° Un verre laveur avec de la soude ; ce dernier vase était destiné à empêcher le contact par le compteur de gaz de l'air de la chambre avec les dernières parties de l'appareil.

Entre le compteur de gaz et la pompe à eau était appliqué, en guise de vase de sûreté, un flacon de Deville de trois litres. J'ai pompé l'air à travers la fenêtre donnant sur la rue.

Dans ma première expérience il n'y avait qu'une seule jonction avec du caoutchouc ; les autres furent bouchées à l'émeri ou au liège.

Dans la seconde expérience cependant, j'ai mis de côté toute sorte de bouchons capables d'altérer l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène. Tout l'appareil fut exécuté en verre avec une telle précision qu'on a pu tenir une colonne de mercure de 534 millimètres pendant plusieurs heures. Les parties contenant les réactifs furent

recouvertes de draps noir pour être défendus contre la lumière.

La première expérience dura du 25 avril au 10 de mai, et 174,244 litres d'air ont traversé l'appareil; la seconde dura du 15 mai au 20 de juin et la quantité d'air fut de 500 litres.

A la fin de chaque expérience j'ai examiné le contenu de chaque partie de l'appareil et je les ai confrontés, pour le contrôle, avec les réactifs de même qualité mis de côté.

Les résultats furent les suivants dans les deux expériences :

1° Dans le premier tube de Winkler une réaction faible de l'acide azoteux, une plus intense de l'acide azotique et une faible de l'ammoniaque (1);

2° Dans l'acide sulfurique du tube de Pettenkofer pas d'acide azoteux ni azotique, mais un peu d'ammoniaque ;

3° Dans la soude à 4 0/0 contenue dans le tube de Pettenkofer une faible quantité d'acide azoteux et azotique, et plus faible encore d'ammoniaque ;

4° Des traces de ces trois corps dans le tube contrôleur de Peligot;

5° La couleur du colorant amido-azoïque devint un peu plus claire surtout à la seconde expérience, mais avec de la naphtylamine elle est devenue plus rouge que n'était la solution primitive gardée en lieu sombre ;

6° La solution d'iodure de potassium faiblement acidulée en une teinte jaunâtre et se changea en violet clair avec de l'amidon frais; elle ne contenait pas d'acide azoteux.

7° Le papier imprégné de protoxyde de thallium tourna en brun jaunâtre; l'ayant examiné de plus près, je m'aperçus que cette coloration a été produite par l'action de l'acide iodhydrique évaporé. Le papier de Winkler devint également violet;

8° On pouvait reconnaître dans le tube de Péligot tant l'acide azoteux qu'azotique par leurs traces faibles;

9° La couleur de l'ozonomètre ne s'est pas changée du tout;

10° Il y avait de l'acide azoteux dans le vase de sûreté aussi, mais cette réaction n'est pas à prendre en considération.

Bien que je ne supposais la présence du peroxyde d'hydrogène que dans le premier tube d'absorption de Winkler, j'ai pourtant examiné les trois premières solutions, mais le résultat fut négatif.

VII. *Conclusions.* — Or, si nous voulons déduire une conclusion de ces faits par rapport à la présence de l'ozone ou du peroxyde

(1) J'ai examiné l'ammoniaque avec une solution fraîchement préparée de réactif de Nessler.

d'hydrogène de l'air, on se formera une seule opinion, celle qu'il n'y a pas d'ozone et de peroxyde d'hydrogène dans l'air, ou, concession faite à la tradition et au pis aller, s'il y en a aussi, nous n'avons pas jusqu'ici les moyens sûrs de prouver avec évidence leur présence dans l'air, car l'acide azoteux qui agit de la même manière que ces corps et qui se trouve constamment dans l'air, n'en peut pas être éloigné sans que par ce procédé la quantité de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène reste invariable.

On pourrait objecter que j'ai opéré avec une quantité insuffisante d'air dans mes expériences. Il est vrai que ceux qui s'occupent de la détermination quantitative de l'ozone contenu dans l'air, emploient beaucoup plus d'air dans leurs expériences. Ainsi Pless et Pierre (1) ont fait aspirer à travers leurs réactifs 1181, 1254, 1914 litres d'air. Mais en considérant que ces savants ont fait passer 1254 litres d'air pendant quatre jours et 1914 pendant neuf jours, on concluera nécessairement que leurs expériences, comme dosage, ont peu de valeur, car, à cause de la rapidité de l'aspiration, on n'eut pas assez de temps même avec des appareils d'absorption plus nombreux. — Le courant d'air a dû être très lent, car il s'agissait de fixer l'oxyde supérieur d'azote ou l'azotite d'ammonium, corps très difficiles à absorber. Et puisque au bout de cinq semaines je n'obtins pas de réaction prouvant la présence de l'ozone dans l'air, je n'ai pas continué les expériences de peur que les réactifs ne se transforment sous l'action de la lumière et que par ce fait je ne sois induit en erreur.

Je dois observer que pendant mes expériences j'avais des temps très favorables. Dans la seconde moitié de mai et dans la première de juin, les pluies étaient accompagnées d'éclairs et le paratonnerre passant au-dessus de la fenêtre de mon laboratoire a reçu même un coup de foudre le 14 juin.

Malgré toutes ces circonstances favorables, je n'ai pas pu prouver la présence de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène dans l'air.

Il ne m'était pas possible de faire des observations sur des monts très élevés, ni au bord de la mer et je me garde bien de hasarder des opinions *à priori* sur des phénomènes de la nature. Cependant, je suis de plus en plus convaincu que s'il se forme aussi, accidentellement, de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène dans l'air par l'effluve ou par les éclairs, leur présence constante est, sinon

(1) *Sitzungsber. der kais. akad. der Wissensch Wien*, 1856. t. 1, p. 217-219.

impossible, au moins très douteuse, à cause de la quantité infinie des organismes microscopiques susceptibles d'oxydation et à cause de l'acide azoteux également. En opérant avec de l'ozone dans une pièce, l'odeur forte de l'ozone nous incommodera fortement au nez et au gosier pendant quelques instants et puis d'un coup on ne sentira rien : l'ozone n'est plus constatable pas même avec des réactifs. S'il se passe ainsi en petit, pourquoi ne se passerait-il pas de même dans la nature?

Il est également douteux qu'il se trouve un air richement pourvu d'ozone dans les bois et dans les environs boisés (les bains) où l'air est en contact avec une grande surface oxydante.

L'été de 1884, je fis une excursion en Transylvanie, à Barozet. Pendant le mauvais temps, je m'occupais à examiner l'ozone de l'air. Je fus étonné de trouver des degrés supérieurs (9 à 10), le midi et le soir des degrés inférieurs (4 à 6), le matin, bien que mes papiers fussent exposés de quatre à cinq heures plus longtemps la nuit que le jour. Je ne pouvais motiver autrement cette différence que par le fait qu'on brûlait davantage à l'établissement de bain le matin et le soir qu'à la nuit, et que la plus grande quantité de l'ozone fut produite par l'acide azoteux formé aux combustions nombreuses.

On répondra que l'air des forêts et des environs boisés et inhabités agit extraordinairement sur nos organes de l'odorat, que l'air sent tout à fait différemment après de grandes pluies, et qu'il se trouve le même jour l'air des bois et des prairies chargé d'ozone et privé celui des villes.

Il n'est pas douteux que l'air des bois et de la campagne privé de produits de putréfaction de la poussière et d'autres gaz puants touche plus agréablement nos sens que celui des villes et des villages ; mais cet effet prouve plutôt l'état propre et non infecté de l'air, que non la présence de l'ozone. Et le fait que le même jour on a trouvé beaucoup d'ozone dans l'air de la campagne et pas du tout dans celui des villes, ne fournit non plus une preuve évidente de la présence de l'ozone, car s'éloignant de la ville avec les fumées et les différentes vapeurs des gaz réducteurs, comme l'acide sulfureux, par exemple, il est clair qu'on trouvera des réactions nulles ou très faibles sur des corps oxydants, tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène ou l'acide azoteux.

On a constaté aussi qu'avec l'augmentation de la pression atmosphérique, l'ozone décroît dans l'air, et que sous un ciel serein, ils se trouve en plus petite quantité que lorsqu'il pleut ou neige.

Considérant que le décroissement de la pression atmosphérique

est accompagné de l'accroissement de l'humidité et que la dispersion des produits de la combustion et leur maintien dans les couches inférieures de l'air arrive sous une pression basse, à moins que de forts courants d'air ne les transportent ailleurs ; — que la descente de la fumée signifie pluie pour le peuple, — il est tout à fait naturel que l'agent, auquel on attribue dans l'air une action oxydante et dans lequel je ne reconnais de nouveau que de l'acide azoteux, — se présente en plus grande quantité sous une pression basse et produisent par conséquent des réactions plus intenses dans les jours pluvieux ou neigeux.

La fumée, comme les nuages, tend à s'élever aux montagnes. N'est-il pas en ceci un autre cas attribuable au riche contenu d'ozone de l'air chargé d'acide azoteux monté avec la fumée?

Mes expériences opérées par confrontation de couleurs ont prouvé que la quantité d'acide azoteux contenue dans l'air est supérieure, dans les mois du printemps que dans ceux de l'été, supérieure le jour que la nuit; — qu'elle croît avec la hauteur des couches de l'air, — que l'acide azoteux se comporte donc de la même manière qu'on a affirmé de l'ozone. Je vois par là la confirmation de mon opinion : les observations météorologiques de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène se rapportent plutôt à l'acide azoteux. En supposant qu'avec le progrès de la science on réussisse à trouver un réactif aussi sensible de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène comme l'est celui de l'acide azoteux, la valeur de toutes les déterminations de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène sera encore douteuse, car elles prouveront à côté de la présence possible de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène, la présence certaine et constante de l'acide azotique.

Mon travail n'est pas encore un ensemble achevé, mais les résultats obtenus jusqu'ici sont d'une telle importance que j'ai cru utile de les publier sans attendre la dernière fin probablement très éloignée de mon étude.

N° 133. — L'acide azoteux dans la salive et dans l'air exhalé (VI);
par M. L. ILOSVAY de N. ILOSVA.

Schönbein (1) a affirmé le premier qu'il y a dans la salive de l'acide azoteux sous forme d'azotite d'ammonium et H. Struve (2) publia pour le premier que l'azotite d'ammonium se trouve aussi dans l'air exhalé. L'observation de Schönbein a été vérifiée par

(1) *Jahresbericht*, 1862, p. 98.
(2) *Ibid.*, 1870, p. 209.

Böttger (1), Griess (2), R. N. Musgrave (3), mais celle de H. Struve n'a pas été discutée que je sache.

La réaction de Griess est éminemment propre à reconnaître la présence de l'acide azoteux dans la salive, bien que Wurster (4) doute de la sensibilité de ce réactif. Il est vrai qu'en se servant de l'acide sulfanilique et de la naphtylamine dissous dans l'acide sulfurique ou chlorhydrique, la réaction est très lente, mais en employant des solutions acétiques la réaction s'accomplit en moins d'une minute.

Mon procédé est le suivant : dans un tube je fais bouillir de la salive avec de l'acide sulfanilique dissous dans l'acide acétique. Je décante la solution claire de la partie coagulée et j'y ajoute de la solution de naphtylamine : en quelques secondes une coloration plus ou moins rose annoncera la présence de l'acide azoteux. Des expériences opérées sur moi et sur d'autres personnes ont prouvé, comme d'ailleurs il fut observé déjà par plusieurs chimistes, que la salive contient en général plus d'acide azoteux après le repas qu'avant, et que cette quantité contenue est variable aussi dans les heures de la journée.

Il est essentiel de ne pas opérer avec de la salive prise pendant qu'on fume, car alors la partie transparente de la salive mélangée à l'acide sulfanilique jaunira, et la coloration rose par la naphtylamine ne se fera voir qu'au bout de vingt à trente minutes, quelquefois plus tard.

Je n'ai pas pu constater la présence de l'acide azoteux dans l'air exhalé par le procédé proposé par Struve. Il suffit, d'après lui, d'envoyer l'exhalation pendant un instant dans un vase cylindrique mouillé, pour qu'on ait dans l'eau des traces de l'acide azoteux. J'ai trouvé abondamment après de l'ammoniaque 10 à 15 exhalations, mais de l'acide azoteux, du tout. Alors j'ai procédé ainsi : j'ai soufflé par un flacon laveur vide l'air à travers une solution de 25 centimètres cubes de soude à 2 0/00 contenue dans l'appareil d'absorption de Winkler. L'emploi du flacon laveur n'avait d'autre but que d'empêcher que la salive n'arrive à la soude contenue dans l'appareil de Winkler. J'avais soufflé pendant quarante minutes quand enfin j'ai pu constater de l'acide azotique dans l'appareil d'absorbtion. J'ai répété l'expérience trois fois avec des

(1) *Jahresbericht*, 1873, p. 917.
(2) *Bericht*, 1879, p. 428.
(3) *Jahresbericht*, 1882, p. 1232.
(4) *Bericht*, 1886, p. 3206.

personnes différentes et elles ont toujours réussi. Puisque pour provoquer la réaction on avait besoin d'une certaine quantité d'air, j'ai déterminé cette quantité voulue et je l'ai évaluée à 48^{lit},23.

Le même jour j'ai mesuré la quantité de l'acide azoteux contenue dans l'air, et j'ai trouvé que 4,000 centimètres cubes d'air en 25 centimètres cubes de soude pure provoquaient les traces reconnaissables de l'azotite, tandis que 48^{lit},23 de l'air ordinaire donnaient avec la soude une réaction presqu'aussi intense qu'une quantité égale d'air exhalé. J'ai opéré ces expériences dans un lieu où depuis des semaines ne brûlait pas de lampe.

Or se posait la question intéressante à savoir, si la teneur d'acide azoteux de l'air exhalé est supérieure ou inférieure à celle de l'air inhalé. Je n'ai pas pu résoudre catégoriquement ce problème, n'ayant pas jusqu'ici à ma disposition les appareils nécessaires à ces études; mais, si dans mes expériences manquent les déterminations quantitatives, je puis cependant annoncer, dès aujourd'hui, qu'il y a en général dans l'air exhalé des animaux respirant avec des poumons plus d'acide azoteux que dans l'air commun.

Mon opinion est basée sur les expériences suivantes. J'ai exposé les 15, 16 et 17 avril de la soude à l'influence de l'air. Des capsules plates de porcelaine, remplies chacune de 50 centimètres cubes de soude pure à 2 0/00 furent placées dans deux grandes écuries et à la fenêtre du premier étage d'un laboratoire éloigné des premières à 220 mètres environ. Chaque absorption durait douze heures : de 8 heures du soir à 8 heures du matin ou de 8 heures du matin à 8 heures du soir. Dans une des écuries, qui était divisée en deux parties et canalisée, se trouvaient 13 chevaux, et dans l'autre, non canalisée, 7 chevaux. J'ai placé dans chaque écurie deux capsules, l'une sur le plancher et l'autre en haut près du plafond. L'eau évaporée des 50 centimètres cubes de soude fut remplacée par de l'eau pure. J'ai eu pour résultat que les solutions exposées dans les écuries pendant le jour ou la nuit contenaient plus d'acide azoteux que celle qui était en contact avec l'air de la rue, et les capsules placées au plafond des écuries contenaient également plus de cet acide que celles du plancher.

Il suit de ces expériences que l'accroissement considérable de l'acide azoteux dans les solutions placées aux écuries est causé par le fait que l'exhalation des chevaux donnait plus d'acide azoteux à l'air des écuries que n'en contenait l'air de la rue. En outre la solution placée dans l'écurie à deux divisions contenant 13 chevaux, donnait une réaction plus intense que celle placée dans

l'autre contenant 7 chevaux. On ne peut pas admettre que l'acide azoteux se soit trouvé aux écuries par l'oxydation de l'ammoniaque, car comme A. Baumann (1) et Neumann (2) ont prouvé, l'oxygène de l'air n'oxyde pas l'ammoniaque, mais l'ammoniaque absorbe l'acide azoteux pendant la combustion.

Il est facile à comprendre qu'il se soit trouvé moins d'acide azoteux près du plancher de l'écurie que près du plafond. Près du plancher l'ammoniaque fixe l'acide azoteux. Ceci est prouvé encore par le fait qu'il y avait plus d'acide azoteux dans la solution placée dans l'écurie canalisée, et par conséquent plus propre que dans celle placée dans l'autre non canalisée, par suite moins propre.

Il est à noter encore que dans ces écuries furent appliquées au plafond des tuyaux ventillateurs, sous lesquels se trouvaient des réservoirs d'eau où se recueillaient les émanations condensées des parois. J'ai trouvé dans l'eau de ces réservoirs, outre différentes substances, beaucoup d'azotite et d'azotate d'ammonium.

N° 134. — Recherches sur les matières colorantes dérivées du triphénylméthane; par M. E. NOELTING.

PREMIÈRE PARTIE. — *Conditions de formation des rosanilines isomères et homologues.*

Les conditions de la formation de la fuchsine au moyen de l'aniline et de ses homologues ont été étudiées en particulier par MM. A. W. Hofmann, Rosenstiehl (3), Emile et Otto Fischer (4), et en dernier lieu par MM. Rosenstiehl et Gerber (5).

Ces derniers savants partagent les homologues de l'aniline, d'après leur manière de se comporter vis-à-vis des oxydants, en particulier de l'acide arsénique, en trois catégories.

Ils appellent « bases de la première catégorie celles qui, traitées seules par l'acide arsénique ne fournissent pas de fuchsines, mais qui en donnent lorsqu'on les oxyde en présence d'aniline.

Ces bases sont : la paratoluidine, l'α-métaxylidine, la mésidine

(1) *Die Irndewitsch. Versuchs-Station*, t. **35**, p. 235.
(2) *Potfiirétet. a Ferm. tud. Viozlonyhoz*, 1889, t. **6**, p. 75.
(3) *Annales de Chimie et de Physique* (5), t. **8**, p. 192.
(4) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. **194**, p. 274. — *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. **13**, p. 2204.
(5) *Annales de Chimie et de Physique* (6), t. **2**, p. 331.

(la cumidine) (1), l'amidotétraméthyl et l'amidopentaméthylbenzine (2).

I.	II.	III.	IV.	V.
AzH^2 ; CH^3 (para)	AzH^2 ; CH^3 (ortho) ; CH^3 (para)	AzH^2 ; CH^3, CH^3 (ortho) ; CH^3 (para)	AzH^2 ; CH^3, CH^3 (ortho) ; CH^3 (méta) ; CH^3 (para)	AzH^2 ; CH^3, CH^3 (ortho) ; CH^3, CH^3 (méta) ; CH^3 (para)

Les « bases de la deuxième catégorie » sont celles qui, oxydées seules, ne donnent pas de fuchsine, mais qui en fournissent en quantité abondante, lorsqu'on les soumet en présence d'une des bases de la première catégorie à l'action de l'acide arsénique.

Ce sont : l'*aniline*, *l'orthotoluidine* (3) et la *γ-métaxylidine* (4).

AzH^2 ; CH^3 (ortho) AzH^2 ; CH^3, CH^3 (ortho)

Les « bases de la troisième catégorie » enfin, sont celles qui ne se transforment ni seules, ni en présence de bases de la première ou de la seconde catégorie, par oxydation en matières colorantes ressembant à la fuchsine.

Ce sont : la *métatoluidine* (5) et la *β-métaxylidine* (6).

AzH^2 ; CH^3 (méta) AzH^2 ; CH^3, CH^3 (méta)

Un coup d'œil sur les formules de constitution de ces corps montre que dans toutes les bases de la première catégorie il y a un groupe méthyle dans la position para vis-à-vis de l'amidogène. tandis qu'au contraire dans les bases de la deuxième et de la troisième catégorie la position para est libre. Dans les bases de la

(1) HOFMANN, *Berichte*, t. 8, p. 62. — La cumidine étudiée par Hofmann, obtenue par transposition de la xylidine en présence d'alcool méthylique, est dentique, ainsi que l'auteur l'a reconnu plus tard, avec la mésidine.

(2) L'amidotétraméthylbenzine obtenue par M. Hofmann a la formule n° IV, ainsi que je l'ai démontré il y a quelques années.

(3) ROSENSTIEHL, *loc. cit.* — E. et O. FISCHER, *Berichte*, t. 13, p. 2204.

(4) REVERDIN et NOELTING, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. 30, p. 149.

(5) ROSENSTHIEL et GERBER, *loc. cit.*

(6) ROSENSTHIEL et GERBER, *loc. cit.*

deuxième catégorie les méthyles sont en ortho vis-à-vis de l'amidogène, dans celles de la troisième en méta.

Les expériences de MM. E. et O. Fischer ont démontré que dans la rosaniline, la plus simple, celle dérivant d'une molécule de paratoluidine et de deux molécules d'aniline, tous les trois groupes amidogènes se trouvent en para vis-à-vis du carbone fondamental. Étant donnée l'analogie complète des propriétés des rosanilines homologues et de la première, il me semble hors de doute qu'il en doit être ainsi dans toute la série, et alors on s'explique facilement que les bases de la première catégorie ne fournissent pas de rosaniline si on les oxyde seules, ou deux à deux, mais qu'elles en donnent si on les oxyde en présence d'aniline.

Dans les bases de la deuxième catégorie, la position para est libre, et une ou deux positions ortho sont occupées.

Ces bases fournissent, si on les oxyde avec celles de la première catégorie, de la fuchsine en quantité abondante, mais elles n'en donnent point par oxydation seule. Ceci s'explique par le fait que dans la rosaniline, les trois groupes amidogènes doivent se trouver en para vis-à-vis du carbone fondamental, et qu'ici il n'y a pas de méthyle en para vis-à-vis d'un amidogène, susceptible de donner ce carbone fondamental.

La même observation s'applique aux bases de la troisième catégorie.

Cependant rien n'explique jusqu'à présent pourquoi ces dernières, oxydées avec une base de la première catégorie, ne donnent pas de fuchsine.

L'incapacité des dérivés méta substitués de l'aniline de donner des dérivés colorés du triphénylcarbinol, ressort aussi des expériences de MM. Monnet, Reverdin et Noelting (1), sur la formation du violet au moyen de la mono et de la diméthylmétatoluidine, et de celles de MM. O. Fischer (2) et Koch (3), sur la condensation de la diméthylmétatoluidine avec la benzaldéhyde et la paranitrobenzaldéhyde. La substitution des hydrogènes en ortho par des méthyles ne rend donc pas l'aniline impropre à la formation de fuchsines avec les amines paraméthylées; au contraire le rendement en colorant avec la para et l'orthotoluidine est plutôt meilleur qu'avec la paratoluidine et l'aniline seule.

(1) MONNET, REVERDIN et NOELTING, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. **31**, p. 807.

(2) O. FISCHER, *Berichte*, t. **13**, p. 116.

(3) KOCH, *Berichte*, t. **20**, p. 1563.

MM. Rosenstiehl et Gerber se sont ensuite posé la question suivante : comment se comportera un homologue de l'aniline dans lequel des positions para et méta sont occupées à la fois; appartiendra-t-il à la deuxième ou à la troisième catégorie ?

Les amines répondant à ce desideratum sont les suivantes :

AzH² / CH³ / CH³ — I (1). AzH² / CH³ / CH³ — II (2). AzH² / CH³ / CH³ / CH³ — III (3). AzH² / CH³ / CH³ / CH³ — IV (4). AzH² / CH³ / CH³ / CH³ / CH³ — V (5).

De ces cinq bases, la première seule était connue à l'époque où MM. Rosenstiehl et Gerber effectuèrent leurs recherches, mais elle était si difficilement accessible que ces savants ne l'ont point comprise dans leurs études.

Les quatre autres ont été obtenues depuis ce temps; il est vrai que leur préparation est extrêmement longue et pénible. Je les ai toutes employées dans un état de pureté absolue.

Il résulte de mes expériences que ces bases appartiennent toutes les cinq à la troisième catégorie. Elle ne fournissent pas trace de matières colorantes analogues à la fuchsine, soit qu'on les oxyde seules, soit en présence de paratoluidine.

J'ai fait aussi quelques essais d'oxydation en employant au lieu de la paratoluidine, l'α-métaxylidine et la mésidine, mais le résultat a été également négatif.

On obtient des matières colorantes gris-violacées ou jaunes (ces dernières appartenant sans doute à la série de l'acridine), mais pas trace de corps ressemblant à la fuchsine.

Je crois donc pouvoir tirer de ces essais la conclusion, que la présence même d'un seul groupe méthyle dans la position méta vis-à-vis de l'amidogène, rend une amine, dont la position para est libre. impropre à la formation de fuchsine par oxydation simultanée avec une amine paraméthylée.

Une autre question a encore été discutée par MM. Rosenstiehl et Gerber, savoir si des méthyles dans la position méta exerçaient aussi dans les amines de la première catégorie une influence sur

(1) SCHAUMANN, *Berichte*, t. **11**, p. 1537.

(2) NOELTING et FOREL, *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*.

(3) MAYER, *Berichte*, t. **20**, p. 971.

(4) EDLER, *Berichte*, t. **18**, p. 630.

(5) Cette base n'a pas encore été décrite. Je l'ai préparée au moyen du durol par nitration dans des conditions spéciales; je la décrirai plus en détail à une autre occasion.

la formation de la fuchsine. Dans les trois premières amines de la première catégorie, les positions méta sont libres, les positions ortho occupées, dans les deux dernières les deux positions ortho et une ou deux positions méta sont occupées par des méthyles. Il était donc *à priori* probable que toutes les amines avec des positions ortho et méta occupées à la fois, fourniraient des fuchsines, mais on n'avait aucune donnée pour préjuger comment se comporteraient des amines méthylées seulement en méta.

Les paratoluidines méthylées à la fois en ortho et en méta sont les suivantes :

AzH^2, CH^3, CH^3, CH^3 — I (1).

AzH^2, CH^3, CH^3, CH^3 — II (2).

AzH^2, CH^3, CH^3, CH^3, CH^3 — III (3).

Celles méthylées seulement en méta sont :

AzH^2, CH^3, CH^3 — IV (4).

AzH^2, CH^3, CH^3, CH^3 — V (5).

De ces cinq bases la deuxième seule avait été préparée en 1882, mais sa constitution n'était alors pas encore établie, de sorte qu'elle n'a pas été étudiée au point de vue de sa transformation en fuchsine.

Mes expériences ont également tranché la question mentionnée ci-dessus.

Les cinq bases en question fournissent toutes, si on les oxyde avec l'aniline, l'orthotoluidine et la γ-métaxylidine des fuchsines en quantité abondante.

Il s'ensuit qu'une amine paraméthylée est toujours propre à la formation de fuchsine que les positions méta soient occupées par des méthyles ou non.

(1) NOELTING et FOREL, *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.*

(2) SCHAPER, *Zeitschrift für Chemie*, N. F. III, p. 13. — HOFMANN, *Berichte*, t. **15**, p. 2895. — NOELTING et FOREL, *loc. cit.*

(3) THÖL, *Berichte*, t. **17**, p. 159. — LIMPACH, *ibid.*, t. **21**, p. 644.

(4) JACOBSEN, *Berichte*, t. **18**, p. 159. — NOELTING et FOREL, *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.*

(5) NOELTING et FOREL, *loc. cit.*

Comme toutes les anilines paraméthylées, au nombre de dix, oxydées avec l'aniline, l'orthotoluidine et la γ-métaxylidine fournissent des fuchsines, le nombre des rosanilines isomères et homologues s'élève à trente, en concordance avec la deuxième hypothèse de MM. Rosenstiehl et Gerber (*loc. cit.*, page 365-367), si l'on ne considère que le cas où une molécule d'amine paraméthylée est oxydée avec deux molécules de la même amine de la deuxième catégorie. Mais si l'on tient compte que cette oxydation peut s'exercer sur deux molécules d'amines différentes de la deuxième catégorie (aniline et orthotoluidine, aniline et γ-métaxylidine, orthotoluidine et γ-métaxylidine) le nombre des isomères possibles devient le double. D'autre part, parmi ces derniers trente, il en est quelques-uns qui sont identiques, soit entre eux, soit avec des composés de la première trentaine, de sorte que le nombre des rosanilines isomères et homologues revient en définitive à cinquante-deux.

En effet sont identiques entre elles les rosanilines qu'on obtiendrait avec les bases suivantes :

1° Métaxylidine + 2 aniline = paratoluidine + 2 orthotoluidine;
2° Mésidine + 2 aniline = paratoluidine + γ-métaxylidine + aniline;
3° Métaxylidine + orthotoluidine + aniline = paratoluidine + 2 orthotoluidine;
4° et 5° Mésidine + orthotoluidine + aniline = métaxylidine + γ-métaxylidine + aniline = paratoluidine + γ-métaxylidine + orthotoluidine;
6° Mésidine + 1 γ-métaxylidine + aniline = paratoluidine + 2 γ-métaxylidine;
7° Mésidine + 2 orthotoluidine = métaxylidine + γ-métaxylidine + orthotoluidine;
8° Mésidine + γ-métaxylidine + orthotoluidine = métaxylidine + 2 γ-métaxylidine.

Une troisième éventualité reste à examiner. Obtiendra-t-on une rosaniline en oxydant une molécule d'une base de la première catégorie, avec une molécule d'une base de la seconde et une molécule d'une base de la troisième catégorie, par exemple la paratoluidine avec l'aniline et la métatoluidine? Il est difficile de résoudre cette question *à priori* et la vérification expérimentale serait assez malaisée, car il se formerait évidemment à côté de la rosalinine dérivée des trois amines, celle dérivée de la paratoluidine et de l'aniline seule, et la séparation des deux corps si voisins exigerait de grandes quantités de matières. C'est ce qui m'a empêché jusqu'à présent de soumettre cette hypothèse à l'expérience. Si une telle con-

densation était réalisable, elle ne le serait très probablement qu'avec des amines paraméthylées, non substituées en méta, car avec des amines à la fois para et méta méthylées, on obtiendrait des rosanilines méthylées en méta en deux noyaux benzéniques, et d'après tout ce que nous savons jusqu'à présent de tels colorants ne paraissent pas susceptibles d'exister.

Dans ce cas, le nombre total des rosanilines, isomères et homologues ne serait pas changé, il y aurait seulement pour quelques-unes d'entres elles de nouveaux modes de formation.

La raison pour laquelle des rosanilines méthylées en méta dans deux noyaux benzéniques n'existent pas, nous est jusqu'à présent absolument inconnue; nous ne pouvons constater que le fait que d'après aucune des méthodes connues on ne peut les obtenir.

Qu'il nous soit permis en terminant de tirer brièvement les conclusions des expériences que nous venons de relater.

Toutes les anilines paraméthylées (paratoluidine, α-métaxylidine, α-orthoxylidine, mésidine, pseudocumidine, isocumidine, cumidine de Noelting et Forel, isoduridine, prénidine, pentaméthylamidobenzine) donnent par oxydation avec deux molécules d'aniline, d'orthotoluidine ou de γ-métaxylidine des rosanilines; mais elles n'en fournissent point si on les oxyde avec deux molécules d'anilines non substituées en para, mais méthylées en méta, telles que métatoluidine, paraxylidine, β-orthoxylidine, β-métaxylidine, cumidine, d'Edler, cumidine de Mayer et duridine cristallisée de Noelting.

DEUXIÈME PARTIE. — *Condensation du tétraméthyldiamidobenzhydrol avec les amines métasubstituées.*

M. A. Kern a trouvé, il y a quelques années, que le tétraméthyldiamidobenzhydrol, $C[C^6H^4Az(CH^3)^2]^2(OH)H$ se condense avec des amines primaires, secondaires et tertiaires à l'état de leucobases qui par oxydation se transforment en matières colorantes du groupe de la rosaniline. Toutes les amines étudiées par M. Kern étaient des dérivés de l'aniline, de l'orthotoluidine et de l'α-naphtylamine; dans aucune d'elles les hydrogènes en para ou en méta n'étaient substitués.

MM. Kern et Caro (2) montrèrent peu après que par condensation de la tétraméthyldiamidobenzophénone $CO[C^6H^4Az(CH^3)^2]^2$

(1) Brevet allemand n° 27,032 de la *Badische anilin und Soda-Fabrick*. *Friedlaender. Die Fortschritte der Theor., farbenfabrication*, p. 75.

(2) Brevet allemand n° 22,789 de la *Badische anilin und Soda-Fabrick. Friedlaender*, p. 80.

avec les amines tertiaires et certaines amines aromatiques secondaires en présence d'oxychlorure de phosphore, on pouvait obtenir directement les mêmes matières colorantes qui se forment en oxydant les produits de condensation de l'hydrol avec les amines en question.

Les bases ayant la position para libre, et les positions métasubstituées par des méthyles ou autrement, appartenant donc à la troisième catégorie de MM. Rosenstiehl et Gerber, n'ont pas été étudiées par MM. Kern et Caro.

Il résulte des faits consignés dans le mémoire précédent que les positions méta peuvent être occupées par des groupes méthyle dans *l'un des trois noyaux benzéniques* du triamidotriphénylcarbinol, sans que le caractère colorant en soit affecté, ou même la nuance changée sensiblement.

Il était donc probable *à priori* que le tétraméthyldiamidobenzhydrol donnerait des leucobases colorables par condensation avec les amines non substituées en para et méthylées en méta, et que la tétraméthyldiamidobenzophénone fournirait avec les dérivés alcooliques tertiaires de ces bases directement des matières colorantes, comme elle en donne avec la diméthylaniline.

L'expérience a pleinement confirmé ces prévisions.

Les sept amines de la troisième catégorie, énumérées dans le mémoire précédent, non substituées en para, méthylées en méta, savoir : la métatoluidine, la paraxylidine, la β-orthoxylidine, la β-métaxylidine, les cumidines d'Edler et de Mayer, et la duridine cristallisée, donnent toutes par condensation avec le tétraméthyldiamidobenzhydrol des leucobases. Ces bases fournissent par oxydation avec le peroxyde de plomb ou le chloranile, des matières colorantes bleu-violettes (1).

La condensation avec l'hydrol s'effectue avec les sept bases citées plus haut aussi facilement qu'avec l'aniline; il suffit de chauffer molécules égales des chlorhydrates des deux composants en solution aqueuse concentrée au bain-marie. Le rendement est théorique.

Les dérivés alcooliques secondaires et tertiaires des base méta-méthylées se condensent aussi nettement que les amines primaires elles-mêmes; j'ai étudié sous ce rapport jusqu'à présent la mono-

(1) Qu'il me soit permis de mentionner encore que la γ-métaxylidine se condense avec le tétraméthyldiamidobenzhydrol nettement à l'état d'une leucobase, donnant par oxydation un violet-bleu. Le benzhydrol se condense donc nettement en solution chlorhydrique avec tous les homologues de l'aniline, pourvu que la position para soit libre.

méthylmétatoluidine, la diméthyl- et la diéthylmétatoluidine, la diéthylparaxylidine, et la diéthyl-β-orthoxylidine.

Les bases tertiaires mentionnées en dernier lieu se condensent avec la tétraméthyldiamidobenzophénone en présence d'oxychlorure de phosphore, aussi facilement que la diméthyl ou la diéthylaniline, et fournissent directement des matières colorantes bleu-violacées.

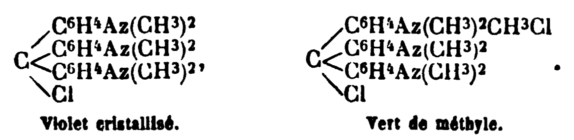
TROISIÈME PARTIE. — *Sur des matières colorantes dérivées du quinolylyldiphénylméthane.*

MM. E. et O. Fischer (1) ont montré que le tétraméthyltriamidotriphénylméthane fournit, par oxydation, une matière colorante violette, la pararosaniline tétraméthylée,

$$C\begin{cases} C^6H^4AzH^2 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2, \\ OH \end{cases}$$

tandis que le même dérivé préalablement acétylé donne une matière colorante verte ; enfin que si l'un ou les deux hydrogènes du groupe AzH^2 sont substitués par des radicaux méthyle, le colorant correspondant est violet, mais plus bleuâtre que le dérivé primitif. Le tétraméthyltriamidotriphénylméthane en question est celui, dans lequel sont les trois groupes amidogène se trouve dans la position para vis-à-vis du carbone fondamental; ceux dans lesquels le groupe AzH^2 se trouve en méta ou en ortho fournissant des matières colorantes vertes.

Pour le premier, le paradérivé, le passage du violet au vert, correspond à l'atténuation de la basicité du groupe AzH^2 par acétylisation, comme dans le cas de la pararosaniline hexaméthylée le virage du violet en vert est provoquée par la formation du groupe triméthylammonium, par addition de chlorure de méthyle.



Violet cristallisé. Vert de méthyle.

Il m'a semblé intéressant d'étudier de quelle manière la nuance serait influencée, si l'on transformait le groupe $C^6H^4AzH^2$ en groupe quinoléique $C^6H^3Az(C^3H^3)$, au moyen de la réaction de M. Skranp.

(1) E. et O. FISCHER, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 12, p. 801, et t. 14, p. 2526.

Le caractère basique, dans ce cas, non seulement n'est pas atténué, il est au contraire même renforcé.

Le dérivé en question

Az

$$C \begin{cases} C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ H \end{cases}$$

s'obtient facilement en chauffant le tétraméthyltriamidotriphénylméthane avec la glycérine, la nitrobenzine et l'acide sulfurique. C'est une base triacide énergique. Sa pureté fut contrôlée par l'analyse ; je réserve pour une autre occasion la description détaillée de ses propriétés et de quelques-uns de ses dérivés.

Par oxydation, au moyen du chloranile ou du peroxyde de plomb, il fournit une matière colorante *vert-bleuâtre*, extrêmement sensible à la lumière, et dénuée par conséquent d'intérêt industriel.

La transformation du groupe amidogène en noyau pyridique a donc eu sur la nuance du colorant la même influence que l'acétylisation.

Le tétraméthyltriamidotriphénylméthane isomère, obtenu par condensation de la métanitrobenzaldéhyde avec la diméthylaniline et réduction ultérieure, fournit également un dérivé quinoléique, qui lui aussi se transforme par oxydation en un colorant vert.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action du cyanure de potassium sur l'α-bromopropionate d'éthyle (préparation commode des deux acides diméthylsucciniques symétriques) ; N. ZELINSKY (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3160). — *α-Cyanopropionate d'éthyle et diméthylcyanosuccinate d'éthyle symétrique.* — A 96 grammes de cyanure de potassium finement pulvérisé on ajoute 130 grammes d'alcool absolu et 258 grammes d'α-bromopropionate d'éthyle. Puis on fait bouillir pendant six heures en

agitant fréquemment ; on obtient ainsi un liquide jaunâtre, épais, qu'on lave après refroidissement avec une petite quantité d'alcool. Par addition d'eau, on détermine la séparation d'une huile qu'on lave à l'eau et qu'on soumet à la distillation fractionnée. On obtient ainsi une portion bouillant à 155-170°, qui est formée d'α-bromopropionate d'éthyle inaltéré ; une fraction bouillant à 195-200°, formée d'*α-cyanopropionate d'éthyle* et une fraction bouillant à 240-275°, le *diméthylcyanosuccinate d'éthyle symétrique*.

L'α-cyanopropionate d'éthyle est un liquide non miscible à l'eau, bouillant à 197-198°. Sa densité à 24°,5 est 1,0275. Il se forme d'après l'équation :

$$CH^3\text{-}CHBr\text{-}CO^2C^2H^5 + KCAz = CH^3\text{-}CHCAz\text{-}CO^2C^2H^5 + KBr.$$

Le diméthylcyanosuccinate d'éthyle symétrique

$$\begin{array}{ccc} CH^3 & & CH^3 \\ | & & | \\ CH & \text{———} & C\text{-}CAz \\ | & & | \\ COOC^2H^5 & & COOC^2H^5 \end{array} ,$$

bout à 272-273° ; sa densité à 24°,5 est 1,0577.

L'α-cyanopropionate d'éthyle fixe le sodium, surtout en solution alcoolique.

Préparation du diméthylcyanosuccinate d'éthyle symétrique par le sodocyanosuccinate et l'α-bromopropionate d'éthyle. — A une solution alcoolique de $0^{gr},72$ de sodium, on ajoute 4 grammes d'α-cyanopropionate d'éthyle en évitant que la masse s'échauffe, puis $5^{gr},6$ d'α-bromopropionate d'éthyle. Au bout de quelques minutes, la masse entre en ébullition ; il se sépare du bromure de sodium et la réaction se termine en dix minutes ; elle s'accomplit suivant l'équation :

$$\begin{array}{lclclcl} CH^3 & & CH^3 & & CH^3 & & CH^3 \\ | & & | & & | & & | \\ CAz\text{-}CNa & + & CHBr & = CAz\text{-} & C & \text{———} & CH \quad + NaBr. \\ | & & | & & | & & | \\ COOC^2H^5 & & COOC^2H^5 & & CO^2C^2H^5 & & CO^2C^2H^5 \end{array}$$

On chasse l'alcool, on ajoute de l'eau, on enlève l'huile qui se sépare au moyen de l'éther et on la distille ; elle passe toute entière à 269-275°.

L'action du cyanure de potassium sur l'α-bromopropionate d'éthyle fournit donc de l'α-cyanopropionate d'éthyle et du diméthylcyanosuccinate d'éthyle symétrique. On obtient, en outre, une petite quantité d'un corps azoté bien cristallisé.

Action de l'acide chlorhydrique sur le diméthylcyanosuccinate d'éthyle symétrique. — Une ébullition de six à huit heures avec l'acide chlorhydrique à 50 0/0 d'acide concentré saponifie le diméthylcyanosuccinate d'éthyle et on obtient une masse de petites aiguilles opaques d'acide diméthylsuccinique symétrique fusible à 192°. Les eaux-mères concentrées en laissent déposer une nouvelle quantité ; l'éther leur enlève ensuite un acide fusible à 117-118°, dont le point de fusion s'élève à 123-124° après plusieurs cristallisations dans l'eau et qui est le second acide diméthylsuccinique symétrique. Avec 115 grammes de diméthylcyanosuccinate, on obtient 30 grammes de l'acide le moins soluble et 18 grammes de l'acide le plus soluble.

L'auteur désigne le premier sous le nom de *fumaroïde* et le second sous le nom de *maléinoïde* et les représente par les deux schémas suivants :

```
    CH³                    H
    |                      |
H-C-COOH            OHCO-C-CH³
    |        ,             |         .
H-C-COOH                 H-C
    |                      |
    CH³                    CH³
```

Acide α (maléinoïde) fusible à 123-124°. — Acide β (fumaroïde) fusible à 192°.

Ces deux acides perdent de l'eau lorsqu'on les soumet à la distillation sèche et fournissent le même anhydride, qui cristallise en lamelles fusibles à 87° et distillant à 234-235°. Traité par l'eau, cet anhydride fournit les deux acides, mais surtout l'acide α lorsqu'on chauffe peu de temps et qu'on ajoute une petite quantité d'eau.

L'acide β semble être plus stable relativement à l'action de la chaleur, car il ne perd d'eau que vers 150°, l'acide α commençant à en perdre dès qu'on commence à le chauffer. A. FB.

Action du cyanure de potassium sur les éthers des acides gras α-bromés ou chlorés ; N. ZELINSKY et A. BITSCHICHIN (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3398). — L'action du cyanure de potassium sur l'α-bromopropionate d'éthyle, étudiée dans le mémoire précédent, est une réaction générale qui s'applique à d'autres éthers α-bromés de la série grasse. Les auteurs ont étudié à ce point de vue l'α-bromacétate et le chloracétate, l'α-bromobutyrate d'éthyle ; on obtient toujours à côté des éthers α-cyanés, des produits de condensation qui distillent sans décomposition appréciable sous la pression normale et dont la saponification au moyen de l'acide chlorhydrique fournit l'acide succinique

ou l'acide diéthylsuccinique symétrique. Ce dernier corps, préparé par saponification du diéthylcyanosuccinate d'éthyle symétrique se présente sous deux modifications isomériques qui fondent à 191° et 126-127°, identiques avec les corps obtenus par Hjelt et Bischoff.

Le *cyanosuccinate d'éthyle* $COOC^2H^5-CH^2-CHCAz-COOC^2H^5$, obtenu par l'action du cyanure de potassium sur l'α-bromacétate ou l'α-chloracétate d'éthyle, est un liquide insoluble dans l'eau, bouillant à 280-290°; il a déjà été obtenu par Haller (*C. R.*, t. **106**, p. 1414).

Avec l'α-bromobutyrate d'éthyle, on obtient par l'action du cyanure de potassium un *diéthylcyanosuccinate d'éthyle*

$$\begin{array}{c} C^2H^5-CCAz-COOC^2H^5 \\ | \\ C^2H^5-CH-COOC^2H^5 \end{array},$$

qui bout à 280-286° et qui se produit également dans l'action du sodocyanobutyrate d'éthyle sur l'α-bromobutyrate.

Les éthers α-cyanopropionique et α-cyanobutyrique, que les auteurs ont obtenus, semblent identiques avec ceux préparés par Henry et Haller (*C. R.*, t. **104**, p. 1619 et 1627) par l'action des iodures de méthyle ou d'éthyle sur le sodocyanacétate d'éthyle.

A. FR.

Sur l'acide ricinoléique, $C^{18}H^{34}O^3$; **F. KRAFFT** (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 2730).— Pour préparer l'acide ricinoléique, on saponifie rapidement l'huile de ricin par la potasse concentrée, et on chauffe pendant peu de temps le savon obtenu avec de l'acide chlorhydrique concentré. Après plusieurs lavages à l'eau, on refroidit l'huile obtenue à 0° au moins, et on obtient une masse formée d'amas de lames cristallines, qu'on purifie en la pressant de telle sorte que la pression aille en augmentant peu à peu, en même temps que la température s'élève jusque vers 10 ou 12°; l'acide fondu présente en effet, comme l'acide oléique, la propriété de donner à l'air, d'autant plus facilement que la température est plus élevée, des produits d'oxydation colorés et liquides, dont on ne débarrasse pas facilement un produit préparé sans l'observation des conditions indiquées plus haut.

On obtient ainsi l'acide ricinoléique sous la forme d'une masse dure, d'un blanc éclatant, fusible à 16-17°, qui se conserve à l'air pendant plusieurs semaines sans subir d'oxydation appréciable, si on la maintient solide. Outre l'acide $C^{18}H^{34}O^3$, l'auteur a analysé le sel d'argent et le sel de baryum, qui est très soluble dans l'alcool chaud.

L'acide ricinoléique, distillé sous faible pression, ne donne pas, comme son glycéride, l'huile de ricin, de l'œnanthol et de l'acide undécylénique; sous la pression de 15 millimètres, il bout vers 250°; la température s'élève peu à peu et il passe une huile qui se solidifie par le refroidissement, et qui, après plusieurs rectifications sous la pression de 15 millimètres, bout à 230°; c'est un acide qui répond à la formule $C^{18}H^{32}O^{2}$.

L'auteur a constaté que l'huile de ricin ne renferme que des traces d'acides gras libres, car il a obtenu plusieurs fois, avec l'acide ricinoléique brut, un sel de baryum intégralement soluble dans l'alcool chaud, et un sel de plomb presque intégralement soluble dans l'éther. Par contre, il a remarqué que si on conserve pendant quelque temps l'huile de ricin dans un endroit frais, il se dépose un glycéride cristallisé, fusible à 33°, dont la proportion peut s'élever jusqu'à 3 ou 4 0/0 du poids de l'huile, et qui est un mélange des glycérides des acides ricinoléique et stéarique. Il ne semble pas qu'il y ait dans l'huile de ricin d'autre acide gras solide. La *ricinoléine* serait donc, à l'état pur, un corps solide qui, dans l'huile de ricin du commerce, se trouverait à l'état de surfusion, état devenu stable par suite de la présence d'impuretés, dues principalement à l'oxydation.

L'auteur remarque que si l'on admet pour l'acide ricinoléique la formule d'un acide oxyoléique,

$$CH^3.(CH^2)^5.CH(OH).CH{=}CH.(CH^2)^8.CO^2H,$$

on peut expliquer simplement la formation de tous les corps qui ont été préparés au moyen de l'huile de ricin.

Par oxydation, au moyen de l'acide azotique, l'acide ricinoléique fournit de l'acide azélaïque $C^9H^{16}O^4$, et de l'acide oxalique, ainsi que la quantité d'acide heptylique normal qui correspondrait à la formule indiquée plus haut; le moyen le plus commode pour opérer cette oxydation consiste à introduire peu à peu l'acide dans de l'acide azotique de densité 1,5 en refroidissant de 0 à + 10°, et chauffant lentement vers 50° lorsque la première phase de la réaction est terminée.

Acide ricinélaïdique. — On obtient facilement cet isomère de l'acide ricinoléique en traitant par l'acide azoteux l'acide ricinoléique, mélangé d'une petite quantité d'acide azotique. On presse fortement le produit de la réaction, et on obtient, par cristallisation dans l'éther, de belles aiguilles fusibles à 52-53°, bouillant vers 250°, en se décomposant, sous la pression de 15 millimètres. L'oxy-

dation de cet acide par l'acide azotique fournit l'acide heptylique normal.

Acide ricinique. — Cet acide est un autre isomère de l'acide ricinoléique. Pour l'obtenir, on soumet le ricinoléate de baryum à la distillation sèche sous pression réduite. Il passe une huile qui, après rectification, bout à 172-173° et est formée de méthylhexylcétone. Le sel de baryum qui reste est décomposé à chaud par l'acide chlorhydrique ; l'acide mis en liberté bout à 250° sous la pression de 15 millimètres ; il cristallise dans l'alcool faible en lamelles fusibles à 81°, bouillant sans décomposition notable à 250-252° sous la pression de 15 millimètres. Le produit de décomposition par l'acide chlorhydrique, après distillation de l'acide ricinique, renferme un corps amorphe, qui ne peut être distillé sans décomposition, et qui est probablement du méthylœnanthol. Oxydé par l'acide azotique, l'acide ricinique fournit de l'acide heptylique normal, et un acide fusible 106-107°, qui ne distille pas dans un courant de vapeur d'eau. A. FB.

Sur l'acide isomalique; W. OSTWALD (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3534). — L'auteur a étudié, au point de vue de la conductibilité électrique, le sel de sodium d'un acide étudié par Kämmerer sous le nom d'acide *isomalique* et est arrivé à la conclusion que cet acide n'est autre que l'acide citrique. A. FB.

Action de l'argent en poudre sur le monobromisovalérianate d'éthyle; C. HELL et **W. MAYER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 43). — Les auteurs sont partis de l'acide isovalérianique bouillant à 173-174°. On le chauffe en tubes scellés, à 120°, pendant quatre ou cinq heures, avec du brome et du phosphore amorphe. En traitant le produit de la réaction, dissous dans l'alcool absolu, par le gaz chlorhydrique, on obtient le bromisovalérianate d'éthyle, qu'on distille dans un courant de vapeur d'eau. C'est un liquide mobile, incolore, qui bout, en se décomposant légèrement, à 185-190° sous la pression de 740 millimètres.

On traite cet éther, par portions de 40 grammes, par son poids d'argent finement divisé, obtenu en réduisant le chlorure d'argent par le fer en lames. La réaction se fait, surtout à la lumière solaire, avec un dégagement de chaleur notable; on l'achève au bain d'huile à 150°. On obtient un liquide huileux, brun-verdâtre, qu'on décante et dont on enlève les dernières portions au bromure d'argent par agitation avec de l'éther. Puis on le soumet à la distillation fractionnée.

On obtient ainsi une petite quantité de bromure d'éthyle, qui passe à 38-39° ; du valérianate d'éthyle, qui passe à 134-135° ; à 140-150°, un éther dont l'acide, bouillant à 180-185°, fixe le brome et fournit un acide bromé paraissant être l'acide dibromovalérianique.

La majeure partie du produit de la réaction bout au-dessus de 250° ; on peut la séparer par distillation dans le vide en trois portions, dont l'une bout sous la pression normale à 260-270°, l'autre à 280-300°, et l'autre ne peut être distillée sans décomposition. La partie la plus volatile, saponifiée par la potasse alcoolique, fournit, à côté d'un éther qui ne se saponifie pas, deux acides cristallisés, dont l'un distille dans un courant de vapeur d'eau, tandis que l'autre reste dans le vase distillatoire. La partie la moins volatile fournit un acide sirupeux dont on peut extraire, par distillation dans un courant de vapeur, une très petite quantité de l'acide cristallisable volatil, et qui laisse déposer ensuite une très petite quantité de l'acide cristallisable non volatil.

L'éther que la potasse alcoolique n'a pas saponifié, chauffé à 120°, en tubes scellés avec de l'acide bromhydrique fort, fournit du bromure d'éthyle et un mélange des deux acides cristallisables, que la distillation dans la vapeur sépare facilement.

Acide volatil. — Cet acide, huile incolore qui ne cristallise qu'après avoir été isolée d'une de ses combinaisons salines, est très soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, moins soluble dans la benzine ; il est peu soluble dans l'eau bouillante, qui le laisse déposer sous la forme de masses arborescentes. Il fond à 167-168° : mais déjà à 150-160°, il perd de l'eau en se transformant en anhydride ; il semble que ce soit l'anhydride qui passe à l'état d'huile à la distillation dans la vapeur d'eau. Il répond à la formule $C^{10}H^{18}O^4$. L'auteur a étudié ses sels de sodium, baryum, strontium, calcium, magnésium, manganèse, cobalt, nickel, zinc, cadmium, cuivre, plomb, argent, dont la plupart cristallisent bien.

Acide non volatil. — Le résidu de la distillation de l'acide précédent est formé de cristaux transparents, très solubles dans l'alcool et le chloroforme, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude, qui fondent à 199-200° et ne donnent pas d'anhydride ; ils se subliment vers 210° ; l'acide sublimé fond à 197°. Il a également la formule $C^{10}H^{18}O^4$. Oxydé par le permanganate de potassium, il fixe 8 ou 9 molécules d'oxygène, en produisant probablement de l'acide acétique. Ses sels sont pour la plupart bien cristallisés.

Acide sirupeux. — Cet acide provient de la saponification des

portions bouillant au-dessus de 280°. Lorsqu'on en a séparé les deux acides cristallisables comme il a été dit plus haut, il reste un sirop épais qui se dissout dans l'eau après une ébullition prolongée, et laisse un résidu brun, résineux. L'eau a enlevé un corps sirupeux peu coloré, et une résine brune, solubles tous deux dans les alcalis. En traitant leur solution ammoniacale par le chlorure de calcium, et évaporant au bain-marie, on obtient avec le corps sirupeux un sel de calcium très soluble, cristallisé en lamelles nacrées, et avec la résine un sel formé de croûtes cristallines peu solubles.

Les nombres fournis par l'analyse du premier sel répondent à un acide de la formule $C^5H^8O^2$ ou $C^{10}H^{16}O^4$, qui est probablement un polymère de l'acide diméthylacrylique, ainsi que la résine. Les produits d'oxydation par le permanganate sont les acides valérianique et acétique.

Quant aux deux acides cristallisables, leurs formules répondent à celle de l'acide *sébacique*, ou *diisopropylsuccinique.*

Ainsi l'action de l'argent sur le bromisovalérianate d'éthyle fournit du bromure d'éthyle, des éthers diméthylacryliques polymérisés et deux éthers diisopropylsucciniques isomériques.

Les auteurs entrent, au sujet de la production de ces corps, dans de longues considérations théoriques, pour lesquelles nous ne pouvons que renvoyer le lecteur au mémoire original. A. FB.

Dérivés du tétraméthylène; M. FREUND et E. GUDEMAN (*D. ch. G.*, t. 21, p. 2692). — Les auteurs ont réuni un certain nombre de faits tendant à prouver que le corps qui se forme par l'action du bromure de triméthylène sur le sodomalonate d'éthyle est bien l'éther d'un acide tétraméthylène-dicarbonique

$$\begin{array}{l} CH^2-CH^2 \\ | \qquad | \\ CH^2-C{<}^{CO^2H}_{CO^2H} \end{array}$$

qui, en perdant de l'acide carbonique, se transforme en acide monocarbonique

$$\begin{array}{l} CH^2-CH^2 \\ | \qquad | \\ CH^2-CH-CO^2H \end{array}$$

Amide de l'acide tétraméthylène-monocarbonique

$$CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}COAzH^2.$$
(le premier et le quatrième carbone réunis par un trait)

On prépare l'acide tétraméthylène-monocarbonique, comme l'indique Perkin, en faisant réagir 1 molécule de malonate d'éthyle sur 1 molécule de bromure de triméthylène et 2 atomes de sodium en solution alcoolique. On saponifie l'éther dicarbonique obtenu, et on distille l'acide mis en liberté. En faisant passer du gaz am-

moniac sec dans l'acide monocarbonique obtenu, on obtient un sel d'ammonium, qu'on chauffe pendant sept à huit heures, en tubes scellés, à 230-250°. En distillant le produit de la réaction, on obtient, vers 240°, un corps blanc, qui cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 138°; il est très soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, la benzine et se sublime facilement.

Des essais tentés, en variant les conditions de l'expérience, pour obtenir une amine avec cette amide, en faisant agir sur elle le brome et la potasse, sont restés sans résultat.

Nitrile de l'acide tétraméthylène-monocarbonique

$$CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CAz.$$

En distillant 5 grammes de l'amide avec 12 grammes d'anhydride phosphorique, on obtient une huile qui, soumise à la distillation fractionnée, fournit un nitrile bouillant à 150° (non corr.), liquide incolore, doué d'une odeur agréable, qui, bouilli avec de la potasse, donne lieu à un dégagement d'ammoniaque et fournit le tétraméthylènecarbonate de potassium.

Tétraméthylènecarbonate d'éthyle. — On obtient ce corps en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique de l'acide (5^{gr} d'acide dans 25^{cc} d'alcool absolu). En versant le produit de la réaction dans l'eau, on obtient une huile, qu'on épuise au moyen de l'éther, et qu'on fractionne; elle fournit un liquide bouillant à 159-162° (Perkin indique 148-155°).

Chlorure tétraméthylènecarbonique $CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}COCl.$

— Ce corps, liquide bouillant à 142-243°, doué d'une odeur pénétrante, s'obtient en chauffant 6 grammes d'acide avec 3 grammes de trichlorure de phosphore.

Anhydride tétraméthylènecarbonique $(CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO)^2O.$

— Cet anhydride bout à 160°; on l'obtient en distillant le chlorure avec deux fois son poids du sel de sodium.

Anilide tétraméthylènecarbonique

$$CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}COAzHC^6H^5.$$

On fait bouillir l'amide avec de l'aniline jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque; si on ajoute alors de l'acide chlorhydrique, il se sépare un corps qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles fusibles à 110°, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude.

Tétraméthylèneméthylamine (*tétraméthylénylamine*)

$CH^2-CH^2-CH^2-CH-CH^2-AzH^2$.

Le nitrile décrit plus haut, dissous dans l'alcool absolu (4^{gr} de nitrile pour 30 à 40^{cc} d'alcool) et traité par le sodium (8^{gr}), fixe de l'hydrogène et se transforme en amine; on isole ce corps en distillant le produit de la réaction dans un courant de vapeur d'eau, recueillant le produit qui distille dans l'acide chlorhydrique, évaporant à sec et épuisant par l'alcool. Le chlorhydrate ainsi obtenu est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther; il cristallise bien quand on ajoute de l'éther à sa solution alcoolique; il fond en se décomposant à 234-236°. Son chloroplatinate est bien cristallisé.

On isole la base en versant de l'éther sur le chlorhydrate sec, et ajoutant de la potasse concentrée. On sèche la couche éthérée sur la potasse et on distille. L'amine bout à 82-83°; elle fixe l'acide carbonique de l'air. Elle est isomérique avec la pipéridine, qui bout à 106°, avec l'éthylallylamine de Kinne, qui bout à 84°, avec l'α-allyléthylamine de Gal, avec la valérylamine de Würtz.

Tétraméthylénylurée $CO<^{AzH-CH^2-CH-CH^2-CH^2-CH^2}_{AzH^2}$. — On obtient ce corps en faisant bouillir ensemble des solutions aqueuses de poids égaux de chlorhydrate de la base précédente et de cyanate de potassium. En évaporant à sec, et en épuisant le résidu par l'alcool absolu chaud, on obtient de longues aiguilles, très solubles dans l'eau chaude, fusibles à 116°.

Tétraméthylénylthio urée $CS<^{AzH-CH^2-CH-CH^2-CH^2-CH^2}_{AzH^2}$. — On dissout 1 gramme du chlorhydrate de l'amine et 1^{gr},5 de sulfocyanate d'ammonium dans l'alcool, et on fait bouillir pendant douze heures; on évapore à sec et on épuise par l'alcool absolu; on lave le résidu de l'évaporation de la solution alcoolique avec une petite quantité d'eau froide pour enlever le sulfocyanate qui n'a pas réagi, et on obtient, par cristallisation dans l'eau ou dans l'alcool, de fines aiguilles fusibles à 67-68°. A. FB.

Oxydation de l'arabinose par l'acide azotique; H. KILIANI (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3006). — Lorsqu'on traite au bain-marie à 35°, 1 partie d'arabinose par 2 parties d'acide azotique de densité 1,2, il se produit une vive réaction qui est terminée au bout de six heures, et en faisant bouillir le produit avec un excès de carbonate de calcium, on obtient, après filtration, une

cristallisation abondante d'*arabonate de calcium* $(C^5H^9O^6)^2Ca + 5H^2O$. C'est là un procédé nouveau, bien préférable à tous les autres, d'obtention de l'acide arabonique.

La réaction est toute différente si l'on emploie pour l'oxydation 2p,5 d'acide azotique ; en évaporant le produit jusqu'à consistance sirupeuse, dissolvant le sirop dans 25 fois son poids d'eau, faisant bouillir avec de la craie et filtrant, on obtient par refroidissement un sel de calcium peu soluble, coloré en rouge-brique, qui ressemble à s'y méprendre au saccharate de calcium ; on peut facilement transformer ce sel en sel de potassium en le traitant par le carbonate de potassium ; on obtient alors des prismes ou des lames incolores, qui répondent à la formule d'un *trihydroxyglutarate neutre de potassium* $C^5H^6O^7K^2$. L'acide acétique ne transforme pas ce sel en sel acide.

L'acide libre, séparé de son sel de calcium au moyen de l'acide oxalique, cristallise dans l'alcool en lamelles microscopiques, fusibles à 127° et semble, par conséquent, différent de l'acide aposorbique de Dessaignes, qui fond à 110°. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling, ce qui, pour l'auteur, prouverait que l'arabinose et ses dérivés, de même que la dulcite, ne renferme pas deux oxhydriles liés au même carbone. Il se combine à froid avec la potasse, ce qui prouve qu'on n'a pas affaire à un acide lactonique.

Le sel neutre d'ammonium cristallise en fines aiguilles ; les sels acides de potassium et le sel neutre de sodium n'ont pas été obtenus à l'état cristallisé.

La liqueur qui a laissé déposer le trihydroxyglutarate de calcium renferme une petite quantité d'arabonate de calcium, qu'on distingue facilement dans la transformation en sel de potassium, l'arabonate de potassium étant constitué par des lamelles à contours plus nettement limités que ceux du trihydroxyglutarate de potassium.

A. FR.

Constitution du sorbinose ; H. KILIANI et C. SCHEIBLER (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3276). — Le sucre des baies du sorbier, sorbine ou sorbinose $C^6H^{12}O^6$, diffère totalement du dextrose, de l'arabinose et du galactose en ce qu'il n'est pas attaqué par le brome et l'eau à la température ordinaire, même après huit jours. En cela il se comporte comme le lévulose et doit être considéré comme ne renfermant pas de groupe aldéhydique.

Son pouvoir réducteur énergique semble indiquer qu'il renferme un groupement acétonique et l'action de l'acide cyanhydrique four-

nirait des renseignements sur sa constitution si malheureusement la cyanhydrine, qui se forme avec la plus grande facilité, ne se décomposait pas de même, de sorte qu'il est impossible de l'isoler à l'état de produit défini.

L'oxydation par l'acide azotique permet de trancher la question ; elle fournit un acide bibasique $C^5H^8O^7$ normal, ne réduisant pas la liqueur de Fehling, auquel on ne peut attribuer que la constitution $CO^2H\text{-}(CHOH)^3CO^2H$, le sorbinose ayant par suite la constitution $CH^2OH\text{-}(CHOH)^3\text{-}CO\text{-}CH^2OH$.

On traite au bain-marie à 35°, pendant quarante heures, 10 grammes de sorbinose par 20 grammes d'acide azotique de densité 1,39; puis on évapore à température basse (50-70°) jusqu'à consistance sirupeuse, on ajoute 250 centimètres cubes d'eau, on fait bouillir la solution avec un excès de craie, on filtre et on concentre. Le sel de calcium, qui ne se dépose qu'en très petite quantité, est transformé par l'acétate de plomb en sel de plomb ; celui-ci est lavé à l'eau froide, décomposé par l'hydrogène sulfuré et l'acide libre, qui ne cristallise que très difficilement, neutralisé par la potasse. On obtient ainsi un sel de potassium cristallisé en lames incolores, le *trihydroxyglutarate neutre de potassium*, identique avec le sel décrit dans le mémoire précédent et dont les auteurs font ici une description cristallographique.

Cet acide trihydroxyglutarique diffère, comme il a déjà été dit, de l'acide aposorbique de Dessaignes par son point de fusion (127° au lieu de 110°) ; il resterait à voir s'il ne se forme pas en petite quantité un autre acide dans l'oxydation du sorbinose, qui semble pouvoir donner lieu à d'autres produits suivant les conditions de l'expérience.

Les auteurs ont obtenu, par l'action de l'amalgame de sodium sur le sorbinose, un produit gommeux qu'ils n'ont pas réussi à faire cristalliser. Avec l'acide iodhydrique et le phosphore rouge, ce produit fournit de l'iodure d'hexyle. A. FB.

Sur les osazones ; H. DE PECHMANN (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 2751). — L'auteur a cherché une réaction qui permît d'affirmer que les combinaisons qu'on obtient avec la phénylhydrazine sont bien des osazones ; il a remarqué que, par oxydation, les osazones fournissent des matières colorantes rouges. Il recommande donc d'ajouter à la substance à essayer quelques gouttes d'alcool et de chauffer doucement avec du chlorure ferrique ; en agitant après refroidissement avec de l'éther, on obtient, en présence d'une osazone, une coloration rouge ou rouge-brunâtre. Mais

cette réaction ne se produit qu'avec les osazones qui dérivent des corps diacétoniques les plus simples de la série grasse et ne renferment qu'un radical aromatique. La benzylosazone ne donne pas la réaction ; il y a encore d'autres exceptions, comme l'acide osazonacétylglyoxylique, l'acide osazonedioxytartrique, la tartrazine, la glucosazone, de sorte que la réaction n'est pas générale et ne peut permettre d'affirmer la présence des osazones que lorsqu'elle est positive.

L'étude des produits d'oxydation colorés montre qu'ils diffèrent des osazones par deux atomes d'hydrogène en moins ; en admettant que les deux atomes d'hydrogène disparus sont ceux des deux groupes imidiques, on s'explique que les osazones où ces atomes sont remplacés par des radicaux alcooliques ne peuvent donner la réaction. Cette réaction est exprimée, pour la diacétylosazone, par la formule suivante :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}C{=}Az\text{-}AzHC^6H^5 \\ \quad | \\ CH^3\text{-}C{=}Az\text{-}AzHC^6H^5 \end{array} + O = \begin{array}{l} CH^3\text{-}C{=}Az\text{-}AzC^6H^5 \\ \quad |\qquad\quad | \\ CH^3\text{-}C{=}Az\text{-}AzC^6H^5 \end{array} + H^2O.$$

Les nouveaux corps que l'auteur désigne sous le nom d'*osotétrazones*, sont neutres ; les agents de réduction, et en particulier la phénylhydrazine, les transforment en osazones.

Diacétylosotétrazone $\begin{array}{l} CH^3C{=}Az\text{-}AzC^6H^5 \\ \quad |\qquad\quad | \\ CH^3C{=}Az\text{-}AzC^6H^5 \end{array}$. — On commence par préparer la diacétylosazone de la manière suivante. Dans un grand flacon on mélange 14,4 parties de méthylacéto-acétate d'éthyle avec 200 parties d'eau et 48 parties de soude à 20 0/0 ; au bout de vingt-quatre heures, on ajoute 7 parties de nitrite de sodium, et peu à peu, en refroidissant fortement et en agitant, de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce que le liquide colore le papier à la tropéoline en violet. On ajoute alors de la soude jusqu'à coloration jaune, et on acidifie par l'acide acétique. On traite alors la solution étendue de nitrosométhylacétone ainsi obtenue par 10,8 parties de phénylhydrazine dissoute dans 30 parties d'acide acétique à 50 0/0 ; il se sépare un hydrazoxime $CH^3\text{-}C(Az^2HC^6H^5)\text{-}C(AzOH)\text{-}CH^3$, qui cristallise en aiguilles incolores qu'on sèche au bain-marie, et qu'on chauffe pendant environ une heure à 100° avec une solution de phénylhydrazine dans l'acide acétique à 50 0/0, de telle sorte qu'il y ait 6 parties d'hydrazine pour 10 parties d'oxime. On obtient ainsi une poudre cristalline jaune d'osazone, fusible à 245°.

On oxyde l'osazone ainsi obtenue en chauffant au bain-marie

4 parties d'osazone avec 4 parties de dichromate de potassium dissous dans 20 parties d'eau, et 5 parties d'acide acétique à 50 0/0, jusqu'à ce que le liquide, d'abord clair, soit troublé par un dégagement de gaz ; il faut environ une demi-heure pour 20 à 30 grammes d'osazone. La tétrazone, essorée et séchée au bain-marie, cristallise dans l'acétone chaude ou l'alcool bouillant en aiguilles rouges, qui fondent à 169° en se décomposant. Elle est soluble dans le chloroforme et la benzine, moins soluble dans l'éther, très peu soluble dans l'acétone et l'alcool presque insoluble dans l'acide acétique, insoluble dans l'eau. L'acide sulfurique concentré la dissout en donnant une coloration bleue qui passe immédiatement au brun sale. Chauffée avec la phénylhydrazine, elle donne un liquide rouge, qui mousse et se décolore; l'alcool en sépare l'osazone pure, fusible à 245°.

Méthylglyoxalosotétrazone $\begin{array}{l} HC{=}Az{-}AzC^6H^5 \\ \quad | \qquad\quad | \\ CH^3C{=}Az{-}AzC^6H^5 \end{array}$. — Ce corps s'obtient par l'oxydation de la méthylglyoxalosazone, préparée exactement de la même manière que la diacétylosazone et qui fond à 145°. En l'oxydant par le dichromate de potassium et l'acide acétique, on obtient la tétrazone en aiguilles rouges fusibles à 106-107°, se décomposant à 124°, un peu plus solubles que la diacétylosotétrazone.

Glyoxalosotétrazone. — Lamelles rouge foncé, qui fondent en se décomposant à 152° et qu'on obtient en partant de la glyoxalosazone.

Lorsqu'on fait bouillir les osotétrazones avec des acides minéraux étendus, ils perdent un groupe AzC^6H^5, qui se transforme en aniline ; par exemple, la diacétylosotétrazone donne lieu à la réaction :

$$C^{16}H^{16}Az^4 + H^2O = C^{10}H^{11}Az^3 + AzH^2C^6H^5 + O.$$

L'oxygène devenu libre oxyde une partie du produit en donnant des résines. La nouvelle classe de corps obtenus peut être considérée comme renfermant le groupement $\left.\begin{array}{l} C{-}Az \\ | \\ C{-}Az \end{array}\right\rangle Az$, et l'auteur les désigne sous le nom d'*osotriazones*. Ce sont des huiles neutres qui distillent sans décomposition. Avec la diacétylosotétrazone, la réaction a lieu suivant l'équation :

$$\begin{array}{l} CH^3{-}C{=}Az{-}AzC^6H^5 \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ CH^3{-}C{=}Az{-}AzC^6H^5 \end{array} + H^2O = \left.\begin{array}{l} CH^3{-}C{=}Az \\ \quad\;\; | \\ CH^3{-}C{=}Az \end{array}\right\rangle AzC^6H^5 + AzH^2C^6H^5 + O.$$

Les osazones elles-mêmes fournissent des triazones par ébullition avec les acides étendus :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}C{=}Az\text{-}AzHC^6H^5 \\ \quad | \\ CH^3\text{-}C{=}Az\text{-}AzHC^6H^5 \end{array} = \begin{array}{l} CH^3\text{-}C{=}Az \\ \quad | \\ CH^3\text{-}C{=}Az \end{array}\!\!\Big\rangle AzC^6H^5 + AzH^2C^6H^5.$$

Enfin, il y a un troisième mode d'obtention de ces corps, qui consiste à traiter l'hydrazoxime par un déshydratant neutre, comme un chlorure de phosphore

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}C{=}AzOH \\ \quad | \\ CH^3\text{-}C{=}Az\text{-}AzHC^6H^5 \end{array} = \begin{array}{l} CH^3\text{-}C{=}Az \\ \quad | \\ CH^3\text{-}C{=}Az \end{array}\!\!\Big\rangle AzC^6H^5 + H^2O.$$

Les faits suivants appuient ces considérations théoriques.

Diméthylphénylosotriazone $C^2Az^3(CH^3)^2C^6H^5$. — On peut obtenir ce corps au moyen de la diacétylosotétrazone : on en chauffe au bain-marie 20 à 30 grammes avec six à sept fois son poids d'eau et une fois et demie son poids d'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce que toute la masse dissoute ait fourni une huile brune qu'on distille dans un courant de vapeur d'eau. Le rendement est meilleur si on ajoute au mélange une fois et demie son poids de chlorure ferrique à 50 0/0. Il se forme, comme produit accessoire, de la diacétylhydrazone, qui devient le produit principal lorsqu'on opère en solution alcoolique.

On peut aussi employer le diacétylhydrazoxime purifié par cristallisation dans l'alcool, et fusible à 158°. On en dissout 30 grammes dans 300 grammes de chloroforme, et on ajoute peu à peu, en refroidissant, 40 à 45 parties de perchlorure de phosphore. Lorsque la réaction semble terminée, on chauffe pendant dix minutes au bain-marie ; on verse le produit refroidi dans l'eau. La couche chloroformique renferme la triazone qu'on distille dans un courant de vapeur d'eau.

Pour purifier la triazone obtenue par l'un ou l'autre procédé, on la traite à froid par le permanganate de potassium concentré, après avoir alcalinisé l'eau qui la tient en suspension ; on détruit ainsi toutes les impuretés, puis on distille dans un courant de vapeur d'eau, on agite le produit distillé avec du chloroforme, on chasse le chloroforme et on distille dans le vide. On obtient ainsi une huile incolore, qui bout vers 255° sous la pression normale et à 192° sous la pression de 60 millimètres ; elle se solidifie dans un mélange réfrigérant, et fond à 35°.

Ce corps est presque insoluble dans l'eau, très soluble dans les autres dissolvants ; il a des propriétés basiques faibles. L'acide

azotique fumant n'agit pas sur lui à froid; si à la solution on ajoute de l'acide sulfurique concentré, puis de l'eau, on obtient un dérivé nitré qui cristallise dans l'eau en aiguilles blanches fusibles à 227°. La triazone résiste à tous les agents de réduction ; avec le sodium et l'alcool, ou mieux l'alcool amylique, on obtient en petite quantité des bases volatiles, en particulier de l'aniline. Les oxydants n'agissent qu'après une ébullition prolongée ; avec le permanganate en solution alcaline, on obtient un acide bien cristallisé qui semble bibasique.

Méthylphénylosotriazone $C^2Az^3HCH^3C^6H^5$. — Ce corps, obtenu d'une manière analogue au précédent en partant de la méthylphénylosotétrazone, est une huile incolore douée d'une odeur faible, qui bout à 149-150° sous la pression de 60 millimètres, et distille sans décomposition sous la pression atmosphérique. Si on ajoute un morceau de sodium à sa solution alcoolique, on observe, après refroidissement, une coloration rouge intense qui s'étend de la surface au fond du liquide, et disparaît par l'addition d'eau. Avec les sels de diazobenzine on obtient un précipité rouge-brun. Ces deux réactions distinguent cette triazone de la précédente.

L'oxydation transforme la méthylphénylosotriazone en *acide phénylosotriazone-carbonique* $C^2Az^3H.CO^2H.C^6H^5$. — On chauffe au bain-marie 2 grammes de triazone avec 4 grammes de permanganate de potassium, 50 centimètres cubes d'eau et 1 centimètre cube de soude étendue, en ayant soin d'agiter constamment par un courant d'air. Au bout de vingt-quatre heures on chasse l'huile non oxydée par un courant de vapeur d'eau, on filtre le résidu, on le concentre et on ajoute de l'acide chlorhydrique. On obtient des aiguilles blanches, fusibles à 191-192°, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, presque insolubles dans l'eau.

Ce corps a tous les caractères d'un acide; son sel de baryum, très peu soluble, cristallise bien dans l'eau chaude. L'acide bout sans se décomposer. Son sel d'argent fournit par distillation une huile, qui donne avec le sodium et l'alcool la réaction de la méthylphényltriazone.

L'amalgame de sodium décompose l'acide à froid, en donnant des produits basiques, entre autres de l'aniline. A. FB.

Action du sodium métallique sur les acétones et les aldéhydes, en présence des dissolvants neutres et notamment de l'éther; E. BECKMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 912). — A l'occasion du récent mémoire de MM. Bishop

et Claisen, l'auteur émet l'hypothèse que, dans l'action du sodium sur les camphres, l'atome de sodium vient se fixer sur le groupe carbonyle CO avec formation d'une double liaison. Pour appuyer son hypothèse, il cite la formation d'un composé sodé par l'action du sodium sur la benzophénone, le phénylnaphtylcarbonyle et le fait que l'acide camphocarbonique qui contient encore un groupe CO est lui-même capable de fixer encore un atome de sodium.

ET. B.

Sur la préparation des oximes; K. AUWERS (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 604). — L'auteur fait remarquer que les acétones se combinent à l'hydroxylamine par la méthode ordinaire avec des rendements très variables et généralement mauvais. Il a reconnu qu'on pouvait de beaucoup améliorer ces rendements en opérant en solution très fortement alcaline. Il conseille d'employer 3 molécules de soude caustique pour 1 de chlorhydrate d'hydroxylamine. Dans ces conditions, la réaction s'opère à la température du bain-marie et au bout de quelques heures.

Préparation de l'oxime du camphre. — On dissout 1 molécule de camphre dans dix à vingt fois son poids d'alcool, on y ajoute 1,5 à 2 molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine en solution aussi concentrée que possible, puis de 4,5 à 6 molécules de soude: puis on fait digérer le mélange au bain-marie, jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne se trouble plus par l'eau. On distille ensuite la meilleure partie de l'alcool, on étend largement d'eau et on neutralise exactement par l'acide chlorhydrique. L'oxime se précipite en petites aiguilles blanches qui fondent à 115°. Le rendement atteint 75 0/0 du rendement théorique. L. BV.

Dérivés de la p.-amido-isobutylbenzine; C. GELZER (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 2941). — Lorsqu'on ajoute peu à peu du brome à de la p.-acétamido-isobutylbenzine finement pulvérisée, en suspension dans l'eau, on obtient des masses rouges de *p.-acétamidobromo-isobutylbenzine* $(C^4H^9)C^6H^3Br(AzHC^2H^3O)$, qui cristallisent dans l'alcool étendu chaud ou dans la benzine en grandes lames blanches, solubles dans l'alcool, la benzine chaude, l'éther, le sulfure de carbone et le chloroforme, insolubles dans l'eau, fusibles à 153°.

Ce corps se transforme en *amidobromo-isobutylbenzine*

$$C^{10}H^{12}Br.AzH^2;$$

il suffit de le faire bouillir pendant dix à seize heures avec de

l'acide sulfurique de densité 1,19, en renouvelant l'acide toutes les cinq ou six heures. A la solution jaune qu'on obtient, on ajoute, après filtration, de la soude qui détermine la séparation d'une huile brune qu'on dissout dans l'éther; on sèche la solution éthérée sur le chlorure de calcium et on distille. L'huile bout à 264-265° sous la pression de 710 millimètres en se décomposant légèrement; on la purifie par distillation dans le vide.

L'amidobromo-isobutylbenzine est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine; elle distille facilement dans un courant de vapeur d'eau. L'auteur a étudié le chlorhydrate, le chloroplatinate, le picrate.

Traitée en solution alcoolique par un courant d'acide azoteux, l'amidobromo-isobutylbenzine fournit une huile que l'eau sépare, qui conserve après distillation une couleur jaune et répond à la formule de la *bromo-isobutylbenzine* $C^6H^4(C^4H^9)Br$. Cette huile lourde bout à 231-232° sous la pression de 710 millimètres; elle est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. En chauffant cette p.-bromo-isobutylbenzine pendant six heures à 235-240° avec de l'acide azotique de densité 1,15, on obtient un corps floconneux jaunâtre qui, purifié par cristallisation dans l'éther et par sublimation, présente toutes les propriétés de l'acide *m.-bromobenzoïque* $C^6H^4Br.CO^2H$. Il fond à 154°,5.

Comme l'auteur l'a annoncé antérieurement (t. 49, p. 725), le produit de réduction de la nitro-p.-amido-isobutylbenzine est une diamine de l'orthosérie; le groupe AzO^2 et le groupe isobutyle sont donc l'un par rapport à l'autre dans la position méta. C'est ce que l'expérience vérifie. La nitro-p.-amido-isobutylbenzine, traitée en solution alcoolique par l'acide azoteux, fournit un produit qui, traité par l'eau, donne une huile brune qu'on purifie par distillation dans le vide. Elle répond à la formule de la *m.-nitro-isobutylbenzine* $(C^4H^9)C^6H^4(AzO^2)$; c'est un liquide jaunâtre, dont la teinte devient plus foncée avec le temps, qui bout à 250-252° sous la pression de 204 millimètres. L'oxydation par l'acide azotique la transforme en acide *m.-nitrobenzoïque*, fusible à 141°.

Nitro-isobutylphénol $C^6H^3(C^4H^9)_{(1)}.(AzO^2)_{(3)}.(OH)_{(4)}$. — Si l'on chauffe l'amidonitro-isobutylbenzine avec de la potasse étendue, il se dégage de l'ammoniaque; le dégagement cesse au bout de dix heures environ; la liqueur laisse déposer par refroidissement une poudre jaune, formée de nitro-isobutylphénate de potassium. On traite par l'acide chlorhydrique et on épuise par l'éther. On obtient ainsi une masse gommeuse, qui distille sans décomposition

notable et cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'éther de pétrole, fusibles à 75°, bouillant à 289-290° sous la pression de 711 millimètres.

M.-amido-isobutylbenzine $(C^4H^9)C^6H^4(AzH^2)$. — On obtient cette base en réduisant la m.-nitro-isobutylbenzine par l'étain et l'acide chlorhydrique. C'est une huile jaunâtre, qui bout à 229° et distille facilement dans un courant de vapeur d'eau; elle est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. L'auteur décrit le chlorhydrate, le chloroplatinate, l'oxalate.

Traitée par l'anhydride acétique, cette base fournit la *m.-acétamido-isobutylbenzine* $C^{10}H^{13}.AzHC^2H^3O$, qui cristallise dans l'eau bouillante en lamelles brillantes, fusibles à 101°, très solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine. A. FB.

Dérivés de la p-amido-isobutylbenzine (2e mémoire); **C. GELZER** (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 2949). — *M.-acétamidonitro-isobutylbenzine* $(C^4H^9)C^6H^3(AzO^2)(AzHC^2H^3O)$. — En nitrant la m.-acétamido-isobutylbenzine, décrite dans le mémoire précédent, on obtient une masse jaune, qui cristallise dans l'alcool étendu chaud en fines aiguilles jaunes, fusibles à 105°,5, très peu solubles dans l'eau, même bouillante, très solubles dans l'alcool, la benzine et l'éther.

Traité par la potasse alcoolique, ce corps se transforme en *amidonitro-isobutylbenzine*, qui cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles jaunes, fusibles à 124°, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, la benzine. Comme la combinaison para, c'est une base faible, dont les sels sont solubles.

Par réduction de cette base au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, on obtient, à côté d'une substance brune, une masse jaunâtre, formée d'aiguilles rayonnées, se colorant fortement à l'air, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, fusibles à 109°, facilement sublimables, répondant à la formule de la *β-diamido-isobutylbenzine* $(C^4H^9)C^6H^3(AzH^2)^2$. L'auteur a préparé l'*oxalate* de cette nouvelle base.

Comme son isomère, la diamido-isobutylbenzine décrite antérieurement (t. **49**, p. 725), cette nouvelle base fournit une *β-phénanthro-isobutylphénazine* $\begin{matrix} C^6H^4\text{-}C\text{-}Az \\ | \quad\ \| \quad | \\ C^6H^4\text{-}C\text{-}Az \end{matrix} \!\!> C^6H^3.C^4H^9$, qui cristallise en groupe d'aiguilles jaunâtres, se ramollissant à 123°, fondant à 144°, et la *β-benzile-isobutylphénazine*, prismes jaunâtres, fusibles à 96°. La première diamido-isobutylbenzine dérivant de la p.-amido-isobutylbenzine est une orthodiamine de la constitution

$C^6H^3.(C^4H^9)_{(1)}.(AzH^2)_{(3)}.(AzH^2)_{(4)}$; la nouvelle orthodiamine β doit donc avoir la constitution 1.2.3.

Acétamido-nitrobromisobutylbenzine

$$(C^4H^9)C^6H^2Br(AzO^2)(AzH.C^2H^3O).$$

On obtient ce corps en nitrant à froid, par l'acide azotique de densité 1,45, la p.-acétamido-m.-bromo-isobutylbenzine. Il cristallise dans l'éther de pétrole en lamelles jaunes, fusibles à 144°. Saponifié par la potasse alcoolique, il fournit l'*amidonitrobromisobutylbenzine*, huile jaune qui se solidifie peu à peu en aiguilles fusibles à 69°,5 et distillant à 278-279° sans se décomposer lorsqu'on opère dans un courant d'hydrogène.

Par réduction de ce dernier corps, on obtient la *m.-p.-diamido-m.-bromisobutylbenzine* $C^6H^4(C^4H^9)_{(1)}.Br_{(2)}.(AzH^2)_{(3)}.(AzH^2)_{(5)}$, fusible à 85°,5, qui donne des oxalate et picrate bien cristallisés, et, comme toutes les orthodiamines, avec la phénanthrène-quinone et le benzile, des produits de condensation fondant respectivement à 153°,5 et à 172°.

Traitée par le brome, en présence d'iode, la m.-bromisobutylbenzine fournit la *dibromisobutylbenzine* 1.3.5, huile jaunâtre bouillant à 276-277°, que l'oxydation transforme en acide dibrobenzoïque 1.3.5, fusible à 209°.

Ces recherches montrent que les produits de substitution obtenus en partant soit de la p.-amido-isobutylbenzine, soit de la p.-toluidine, offrent la plus grande analogie dans leur constitution. A. FB.

Sur les oximes de l'acide leuconique et leurs produits de réduction; R. NIETZKI et H. ROSEMANN (*D.ch. G.*, t. **22**, p. 916). — Dans une précédente communication (*Bull.*, t. **47**, p. 207), MM. Nietzki et Benckiser ont montré que dans l'action de l'hydroxylamine sur l'acide croconique il se forme, outre un pentoxime de l'acide leuconique, un produit secondaire auquel ils avaient provisoirement donné $C^5H^6Az^4O^5$ pour formule.

On obtient plus facilement ce corps en traitant le croconate de potassium par le chlorhydrate d'hydroxylamine en présence d'acide azotique étendu. Il se forme dans ce cas le pentoxime déjà connu, qu'on isole comme précédemment, et aussi le deuxième oxime, que l'on purifie en le dissolvant dans le carbonate de sodium et en le reprécipitant par le sel marin, cela plusieurs fois de suite. En le traitant enfin par l'acide chlorhydrique, on obtient l'oxime libre sous forme de précipité jaune, déflagrant à 160°, et qui doit

être envisagé comme le tétroxime de l'acide leuconique $C^5H^4Az^4O^5$.

Pentamido-pentol. — Quand on fait tomber peu à peu le pentoxime $C^5H^5Az^5O^5$ dans une solution de 1 partie de chlorure stanneux dans 2 parties d'acide chlorhydrique concentré, en évitant de dépasser la température de 40°, on obtient des aiguilles incolores, qu'on recueille et qu'on traite par l'hydrogène sulfuré pour les débarrasser de l'étain. On filtre et on sature le liquide filtré de gaz chlorhydrique en refroidissant autant que possible.

Il se dépose des petits cristaux groupés en étoile, qui ont pour formule $C^5H^5(AzH^2)^4AzOH(HCl)^4$; c'est un corps très soluble dans l'eau, se détruisant vers 80-100°; traité par les alcalis, il dégage de l'ammoniaque.

Sa solution aqueuse, traitée par un mélange d'alcool et d'éther, laisse déposer un deuxième chlorhydrate cristallisé

$$C^5(AzH^2)^5H(HCl)^3 + H^2O.$$

Cette même solution, traitée par l'acide sulfurique étendu en excès, puis par l'alcool, donne un sulfate cristallisé en feuillets brillants, incolores, de formule $(C^5H^{11}Az^5)^2(H^2SO^4)^5 + 2H^2O$.

Il semble donc exister une base de formule $C^5H^{13}Az^5O$ qui dériverait d'un carbure C^5H^6 ou pentol et qui aurait la constitution suivante :

```
          H   AzH²
           \ /
            C
           / \
   H²AzC  /   \ CAzH²
        ||     ||
   H²AzC ------ CAzH²
```

Comme d'après cela on doit s'y attendre, le pentoxime se combine aux orthodiacétones pour donner des composés aziniques ou quinoxaliques; notamment avec le diacétyle on obtient de fines aiguilles, presque noires, très instables, de formule

$$C^{13}H^{13}Az^5 + 0,5H^2O.$$

Tétramido-oxypentol. — Il s'obtient en réduisant le tétroxime par le même procédé. La solubilité des chlorhydrates est plus grande et leur purification beaucoup plus difficile; le sulfate correspondant a pour formule $C^5HOH(AzH^2)^4(H^2SO^4)^2 + H^2O$; la base elle-même aurait pour formule de constitution :

```
          H   OH
           \ /
            C
           / \
   H²AzC  /   \ CAzH²
        ||     ||
   H²AzC ------ CAzH²
```

L'étude n'en a pas été poussée plus loin à cause des difficultés qu'offre la purification des sels et les faibles rendements qu'on obtient. ET. B.

Constitution du lépidène; G. MAGNANINI et A. ANGELI (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 853). — Pendant que les auteurs étudiaient le lépidène de Zinin, M. Knœvenagel a décrit le didésyle [*Bull.* (3), t. **1**, p. 48]; ils ont réussi à l'identifier avec l'hydro-oxylépidène. Les points d'ébullition sont les mêmes, les colorations que ces corps donnent avec l'acide sulfurique concentré aussi. Enfin ils fournissent, quand on les transforme en tétraphénylpyrrol par le procédé de Garrett (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3107), deux produits identiques; de même lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique en tubes scellés à 130-140° on retombe sur deux lépidènes également identiques.

D'après cela ils proposent les formules suivantes :

$$\begin{array}{ccc} C^6H^5.C — C.C^6H^5 & & C^6H^5.CH—CH.C^6H^5 \\ C^6H^5.C \quad C.C^6H^5 & \text{et} & | \qquad | \\ \diagdown O \diagup & & C^6H^5.CO \quad CO.C^6H^5 \end{array}$$

Lépidène. Hydroxylépidène.

ET. B.

Sur les acides γ et δ-isatropiques; C. LIEBERMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 124). — Dans un mémoire précédent (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 2346) l'auteur a décrit deux nouveaux acides possédant la composition de l'acide cinnamique et différant des deux acides α et β-isatropiques découverts par Fittig.

Transformation des acides γ- et δ-isatropiques en acide cinnamique. — On distille l'acide γ-isatropique; le liquide distillé qui passe entre 300 et 310° est constitué par de l'acide cinnamique souillé d'une petite quantité d'hydrocarbure qui semble être le *distyrile.*

Dans les mêmes conditions, l'acide δ-isatropique fournit également de l'acide cinnamique, mais accompagné d'un peu plus de matière insoluble.

L'éther méthylique de l'acide γ-isatropique distille inaltéré, mais il se transforme en éther cinnamique quand on prend sa densité de vapeur. L'éther méthylique de l'acide δ-isatropique se transforme également en éther cinnamique quand on le maintient longtemps à l'ébullition.

Anhydrides γ- et δ-isatropiques. — Quand on traite l'acide γ-isatropique par l'acétate de sodium desséché et l'anhydride acétique

bouillant, il se transforme en un anhydride cristallisant de sa solution benzénique en aiguilles blanches fondant à 191°.

Cet anhydride jouit de propriétés très remarquables. Quand on le traite par un alcali chaud, on le transforme en un nouvel acide différent des quatre acides isatropiques connus et auquel l'auteur donne provisoirement le nom d'acide *ε-isatropique*.

Ce dernier, cristallisé dans l'alcool, fond à 228°. Il est très peu soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'éther ; la distillation sèche le transforme en acide isatropique.

Son *éther méthylique* fond à 126°, bien différent de celui de l'acide γ-isatropique, qui fond à 174°.

Si l'on prépare l'anhydride de cet acide, on retombe sur l'anhydride de l'acide γ-isatropique que la potasse transforme à nouveau en acide ε-isatropique.

L'*anhydride δ-isatropique* fond à 116° ; le traitement par la potasse le transforme quantitativement en acide δ-isatropique fondant à 206°.

Quand on chauffe à 80°, pendant trois heures, l'acide γ-isatropique avec de l'acide sulfurique concentré, il se forme un mélange de deux acides sulfonés. Si l'on étend de cinq fois son volume d'eau et qu'on évapore au bain-marie, l'un de ces acides se dépose, tandis que le second reste en solution. L'un de ces acides possède un sel de baryum assez soluble à froid, mais insoluble à chaud, ce qui permet de les séparer parfaitement. J.. BV.

Action des bases nitrosées sur la phénylhydrazine; O. FISCHER et L. WACKER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 622). — Les bases nitrosées réagissent en solution acide sur la phénylhydrazine pour donner des composés diazoïques nitrosés, comme par exemple :

$$3C^6H^4\left\langle\begin{matrix}Az\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\\ | \\ Az\end{matrix}\right\rangle O + 2C^6H^8Az^2 = H^2O + 2C^{12}H^{12}Az^4O + C^6H^8Az^2.$$

Nitrosoaniline. — Diazobenzine-nitrosoaniline. — P.-phénylène-diamine.

Ces substances, bouillies avec les acides minéraux étendus, dégagent de l'azote et se transforment en phénol en régénérant la base nitrosée ; il se forme en même temps la diamine correspondante.

La diazobenzinenitrosodiméthylaniline par exemple se décompose en vertu de l'équation suivante :

$$2C^{14}H^{16}Az^4O + H^2O = C^8H^{10}Az^2O + C^8H^{12}Az^2 + 2C^6H^5OH + Az^4.$$

Les auteurs attribuent à ces nouvelles combinaisons la formule de constitution :

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l} Az\overset{\diagup R}{-}R \\ |\quad\rangle O \\ Az\!=\!Az.AzH.C^6H^5 \end{array}\right.$$

Ils décrivent celles qu'ils ont obtenues par l'action de la nitrosoaniline et de la nitrosodiméthylaniline sur la phénylméthylhydrazine; la première est en aiguilles jaunes fusibles à 151°, la seconde en prismes brillants fusibles à 141°. F. R.

Sur l'éther amido-p.-crésolméthylique ; L. LIMPACH (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 789). — L'auteur a déterminé la constitution de l'éther amido-p.-crésolméthylique

$$C^6H^3(CH^3)(AzH^2)(OCH^3)$$

(noyau benzénique : CH^3 en haut, AzH^2 à droite, OCH^3 en bas)

en le transformant en un acide oxytoluylique connu.

Le mémoire actuel a pour but de déterminer dans quelle position se place un groupe AzO^2 introduit dans cette combinaison. On obtient un dérivé nitré par l'action de l'acide nitrique ($D=1.48$) à froid sur l'éther acétamido-p.-crésolméthylique et saponification au moyen d'une lessive de soude. L'*éther nitroamido-p.-crésolméthylique* ainsi préparé cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 132° ; il fournit par réduction un dérivé *diamidé*, fusible à 166° en se décomposant et dont la solution aqueuse se colore rapidement à l'air en vert.

Cette combinaison, dissoute dans l'acide chlorhydrique et traitée par une solution alcaline d'α-naphtol, donne un indophénol : c'est donc une paradiamine ; d'où il résulte que dans la nitration de l'éther amido-p.-crésolméthylique, le groupe AzO^2 entre en para relativement au groupe AzH^2. La formule de constitution du dérivé nitré est donc

$$C^6H^2(CH^3)(AzO^2)(AzH^2)(OCH^3)$$

(noyau benzénique : CH^3 en haut, AzO^2 à gauche, AzH^2 à droite, OCH^3 en bas)

F. R.

Réclamation au sujet du mémoire de L. Limpach sur l'éther m.-amido-p.-crésolméthylique ; C. SCHALL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 749). — Limpach (*D. ch. G.*,

t. **22**, p. 352) donne comme point de fusion de l'acide o.-oxyméthyl-m.-toluylique (1.2.5.COOH : OCH^3 : CH^3) 70°, tandis que l'auteur avait trouvé 67°. On ne peut pas imputer cette différence au manque de pureté du produit décrit; l'auteur a constaté de nouveau le point de fusion 67° pour l'acide obtenu en partant de l'amide correspondante absolument pure et analysée. Il est possible que la différence provienne d'une trace d'humidité difficile à éliminer et que pouvait ne pas renfermer le produit de Limpach obtenu par cristallisation dans la benzine et desséché dans le vide sur de la paraffine.

L'auteur maintient en outre que le point d'ébullition de l'éther chloro-p.-crésolméthylique est bien 213-215°. Sa constitution a été déterminée par sa transformation en acide o.-dichlorobenzoïque (COOH : Cl : Cl.1.3.4). Il paraît avoir échappé à Limpach que ce dérivé chloré a été préparé en premier lieu par Dralle et l'auteur. F. R.

Nouvelles recherches sur les isoméries des dioximes du benzile; K. AUWERS et V. MEYER (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3510). — Les recherches que les auteurs ont faites jusqu'ici sur les dioximes du benzile les ont conduits à représenter leur constitution par les deux formules :

I.
$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}C{=}Az\text{-}OH \\ \quad\quad\;\; | \\ C^6H^5\text{-}C{=}Az\text{-}OH \end{array},$$

II.
$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}C{=}Az\text{-}OH \\ \quad\quad\quad\quad\;\; | \\ OH\text{-}Az{=}C\text{-}C^6H^5 \end{array}.$$

Quand on tente de remplacer par des groupes méthyles les atomes d'hydrogène des oxhydriles des dioximes, il se passe plusieurs réactions différentes.

Il se forme dans la méthylation de l'α-dioxime :

1° *L'éther diméthylique normal de l'α-dioxime ;*

2° *Un isomère de cet éther diméthylique*, ne possédant pas la fonction éther (α_1) ;

3° *Une base de formule* $C^{16}H^{14}Az^2$;

4° *Du benzile.*

Dans la méthylation du β-dioxime, on obtient :

1° *L'éther normal du β-dioxime ;*

2° *Un nouvel isomère de cet éther*, ne possédant pas la fonction éther (β_1). La combinaison α_1 se transforme en la combinaison β_1, par ébullition avec l'acide chlorhydrique ;

3° *La même base* $C^6H^{14}Az^2$, que l'on obtient avec l'α-dioxime ;

4° *Du benzile.*

Méthylation de l'α-dioxime. — 10 grammes d'α-dioxime sont additionnés de 50 grammes d'iodure de méthyle, et la bouillie ainsi obtenue étendue avec de l'alcool méthylique. On maintient ce mélange en ébullition au réfrigérant ascendant, et on y ajoute lentement par petites portions, dans l'espace de plusieurs heures, une solution de 7gr,5 de sodium dans l'alcool méthylique. Le produit de la réaction, qui constitue un liquide rouge, est versé dans l'eau froide ; il se sépare une huile d'un jaune clair teinté de vert. On ajoute au liquide un peu d'un alcali, et on l'agite avec de l'éther à plusieurs reprises. Si l'on n'a pas employé une trop grande quantité d'éther, il se forme des cristaux blancs, qui ne se dissolvent pas dans l'éther et flottent sur le liquide aqueux. On les sépare par filtration. On acidifie alors le liquide aqueux ; il se forme à peine un trouble indiquant une faible quantité de dioxime non décomposé.

La solution éthérée laisse après l'évaporation un sirop épais ; si on le traite par une petite quantité d'alcool concentré, il se dépose une petite quantité de cristaux incolores. Ces cristaux constituent un corps neutre, qui ne se combine pas avec les acides et qui a été désigné par la lettre α_1. Après une cristallisation dans l'alcool concentré et bouillant, cette combinaison est pure et fond à 165-166°.

Quand on s'est ainsi débarrassé du corps α_1, on ajoute par petites portions de l'acide chlorhydrique aqueux au résidu sirupeux de l'évaporation de l'alcool. Au bout de quelques instants, la masse commence à se solidifier. On ajoute de l'acide, tant qu'il se dépose des cristaux, et on les soumet à l'essorage à la trompe, en les lavant avec de l'acide chlorhydrique concentré. On les sèche ensuite dans l'air sec. Désignons par F_1 les eaux-mères de ces cristaux. Les cristaux sont ensuite mis dans un ballon et traités par l'éther bouillant qui les dissout en partie. Nommons F_2 l'eau-mère éthérée ainsi obtenue ; les cristaux non dissous sont traités par la soude ou l'ammoniaque concentrée et la solution agitée avec de l'éther. On obtient par évaporation de ce dissolvant une huile qui ne tarde pas à cristalliser. La nouvelle combinaison α_2 fond après purification à 109-110° ; elle forme de beaux cristaux incolores.

Quant aux eaux-mères éthérées F_2, elles abandonnent après évaporation un corps qui cristallise facilement et fond après une recristallisation à 95° ; c'est du benzile.

Il ne reste plus que les eaux-mères de la précipitation par l'acide chlorhydrique F_1. On les étend de beaucoup d'eau ; il se forme un

trouble, on agite alors avec de l'éther. On sature ensuite par un alcali; il se précipite une base huileuse qui, dans l'eau, cristallise partiellement. On agite avec de l'éther, on évapore le dissolvant et on traite à nouveau le sirop huileux, qui reste, par l'acide chlorhydrique très étendu. On agite avec de l'éther pour se débarrasser de ce que l'acide n'a pas dissous, et l'on met à nouveau la base en liberté par un alcali. Il se précipite une poudre cristalline qu'on fait recristalliser dans l'éther et qui fond alors à 158-159°.

En comparant au poids de l'α-dioxime employé les poids des différents corps que nous venons de décrire, on obtient 6 à 7 0/0 du corps α_1, 25 0/0 du corps α_2, 3 0/0 de base, et de 13 à 14 0/0 de benzile. Le reste se perd dans les différents traitements.

La méthylation du β-dioxime se mène comme celle de l'α-dioxime. On obtient encore la même base fondant à 157-158°. Le corps β_2 fond à 88-89°.

Isomère de l'éther diméthylique de l'α-dioxime (α_1). — Petits prismes brillants et incolores fondant à 165-166°, insolubles dans l'eau froide, très peu solubles dans la ligroïne. Il se dissout assez difficilement dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique, très facilement dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone.

Éther diméthylique de l'α-dioxime (α_2). — Prismes tricliniques très réfringents, fondant à 109-110°. Ce corps se combine avec une molécule d'acide chlorhydrique pour donner une combinaison moléculaire assez instable, cristallisant en courts prismes incolores qui fondent à 157-158° avec dégagement de gaz.

Isomère de l'éther diméthylique du β-dioxime (β_1). — Longues aiguilles plates fondant à 72-73°, ayant les mêmes solubilités que le corps α_1.

Éther diméthylique du β-dioxime (β_2). — Petites aiguilles groupées en rosettes, fondant à 88-89°. Il se combine à l'acide chlorhydrique pour donner une combinaison analogue à la précédente, qui fond à 130°.

Base $C^{16}H^{14}Az^2$. — Cette base forme de fines aiguilles quand elle se dépose de sa solution alcoolique; au contraire, de beaux cristaux rhombiques bien formés quand elle se dépose d'une solution éthérée. Ce corps est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et la ligroïne, très soluble dans l'alcool, la benzine et le sulfure de carbone, et surtout dans le chloroforme. Le nitrate de cette base est très peu soluble; il se précipite par addition d'acide nitrique à la solution chlorhydrique de la base. La constitution de cette base est encore inconnue.

Quand on réduit les quatre isomères par l'acide iodhydrique et

le phosphore rouge, on les transforme en dibenzyle, ce qui montre que tous sont de vrais dérivés du benzile et contiennent la chaîne

$C^6H^5-\overset{\|}{C}-\overset{\|}{C}-C^6H^5$.

Quand on chauffe en tube scellé α_2 et β_2 avec de l'acide chlorhydrique concentré, on les transforme en benzile et méthylhydroxylamine; en un mot, ils se comportent comme de véritables éthers diméthyliques.

Dans les mêmes conditions, α_1 est transformé presque quantitativement en son isomère β_1. Pour décomposer ce dernier, il faut employer l'acide chlorhydrique concentré, à 170°. Après ce traitement, on retrouve non plus du benzile, mais bien de l'acide benzoïque. Ces deux corps α_1 et β_1 ne sont donc pas des éthers diméthyliques des dioximes.

Il est probable que l'action de l'iodure de méthyle a donné naissance à un nouveau noyau, comme cela arrive quand on traite le pyrrol et ses dérivés par le même réactif.

Les auteurs ont entrepris une nouvelle série de recherches sur des corps analogues au dioxime du benzile, notamment sur le dioxime du diacétyle $CH^3-C(AzOH)-C(AzOH)-CH^3$.

Quand on chauffe ce dioxime en tube scellé avec de l'alcool à 150-170° ou à 200-220°, il se décompose à peine; mais, à 230-245°, la décomposition est complète. L. BV.

Sur les deux monoximes isomères du benzile; K. AUWERS et V. MEYER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 537). — Quand on fait réagir le benzile et l'hydroxylamine en proportions moléculaires, il se fait un mélange de deux monoximes isomères, mais la prédominance dans le mélange de l'un des deux isomères dépend des conditions de l'expérience.

Si l'on fait réagir l'hydroxylamine à l'état de chlorhydrate et dissoute dans un peu d'eau, en l'ajoutant à une solution alcoolique de benzile, il se forme surtout l'isomère fondant le plus bas, celui que les auteurs ont découvert et appelé *β-monoxime du benzile.*

Quand la réaction se passe à — 25°, il se forme presque exclusivement l'isomère α, et à 0° un mélange des deux, en proportions à peu près égales.

Enfin, si l'on fait digérer l'α-monoxime à la température du bain-marie, il se transforme en β-monoxime au bout de six à vingt-quatre heures.

Préparation de l'α-monoxime. — On dissout 10 parties de benzile dans 30 parties d'alcool ordinaire, on ajoute ensuite un mélange

de 3 parties 1/3 de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 4 parties de soude caustique dissous dans un peu d'eau ; il faut éviter un excès d'hydroxylamine. On abandonne le mélange à la température ordinaire jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne donne pas d'huile quand on la traite par l'eau. On verse alors dans une grande quantité d'eau et l'on filtre pour se débarrasser d'un peu de benzile inaltéré. Il se forme une émulsion qui abandonne de petits cristaux. On obtient ainsi un mélange d'α et de β-monoxime avec un très bon rendement. Par une cristallisation dans l'alcool étendu on obtient directement l'α-monoxime pur, tandis que l'autre reste en solution.

L'α-monoxime du benzile fond à 137-138°. Il est facilement soluble dans l'alcool froid, l'éther, le chloroforme et l'acide acétique, peu soluble dans la benzine et le sulfure de carbone, très peu soluble dans la ligroïne.

Préparation du β-monoxime du benzile. — On fait digérer le chlorhydrate d'hydroxylamine avec une solution alcoolique du benzile à la température du bain-marie, on décompose ensuite par l'eau et l'on obtient un rendement quantitatif. Quand on le fait cristalliser dans la benzine, il en conserve une demi-molécule dans sa molécule cristalline et fond à 70°. Privé de benzine, il fond à 113-114°.

Les deux monoximes ont le même poids moléculaire ; des mesures au moyen de la méthode de Raoult ont conduit au nombre 214 pour le poids moléculaire de l'α-monoxime et à 233 pour le poids moléculaire de l'isomère β.

L'anhydride acétique transforme les deux monoximes en dérivés acétylés. Celui de l'α-monoxime fond à 61-62°. Celui du β-monoxime à 78-79°.

L'hydroxylamine transforme les deux monoximes en un mélange des deux dioximes dans lequel l'α-dioxime prédomine.

La phénylhydrazine donne un mélange amorphe d'hydrazines.

Toutes ces expériences démontrent, dans ces deux dioximes, la présence du groupe C^6H^5-C-C-C^6H^5 ; aussi les auteurs leur donnent-ils comme constitution :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}C{=}O \\ \quad\;\; | \\ C^6H^5\text{-}C{=}Az\text{-}OH \end{array} , \qquad \begin{array}{r} C^6H^5\text{-}C{=}O \\ | \quad\;\; \\ OH\text{-}Az{=}C\text{-}C^6H^5 \end{array} .$$

Action de l'hydroxylamine sur la benzophénone. — On sait que la benzophénone, qui fond à 48-49°, possède une modification physique fondant à 26-27°, très instable et redonnant la première sous

l'influence d'un cristal de celle-ci. Les auteurs ont voulu rechercher s'il y avait isomérie dans l'oxime ; ils ont obtenu dans les deux cas le même oxime fondant à 140°. L. BV.

Sur l'α-tétrahydronaphtylamine ; E. BAMBERGER et F. BORDT (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 625). — D'après les recherches précédentes des auteurs l'α-*tétrahydronaphtylamine*

$$H^2,\ H^2,\ H^2,\ H^2,\ AzH^2$$

se comporte tout à fait comme appartenant à la série aromatique ; ce caractère se conserve dans les dérivés de la base hydrogénée, qui ne se distinguent de ceux de l'α-naphtylamine que par leurs propriétés physiques.

Les auteurs ont constaté que l'α-tétrahydronaphtylamine se combine avec les composés diazoïques pour donner des matières colorantes dont le spectre d'absorption, relativement aux mêmes couleurs dérivées de l'α-naphtylamine, est déplacé vers le bleu. Ils ont préparé, par exemple, la *phényl-azo-α-tétrahydronaphtylamine* $C^6H^5\text{-}Az^2.C^{10}H^{10}(AzH^2)$, aiguilles bleues, peu solubles dans l'eau, la benzine, le chloroforme, facilement solubles dans l'alcool et l'acide acétique avec une couleur bordeaux foncé; la *sulfophényl-azo-α-tétrahydronaphtylamine* $C^6H^4<^{SO^3H}_{Az^2\text{-}C^{10}H^{10}AzH^2}$ dont le sel de sodium cristallise en feuillets jaunes.

La tétrahydronaphtylamine peut aussi être diazotée et son dérivé diazoïque fournit des matières colorantes ; les auteurs décrivent celles qui ont été préparées avec la naphtylamine et avec la résorcine.

Le dérivé diazoïque, traité à chaud par le cyanure de cuivre, donne l'*α-tétrahydronaphtonitrile* $\alpha C^{10}H^{11}.CAz$, qu'on retire du produit de la réaction par distillation à la vapeur d'eau. C'est une huile jaune, distillant de 277 à 279°. Il se forme en même temps dans cette réaction une petite quantité d'α-tétrahydronaphtol.

En saturant par l'hydrogène-sulfuré la solution alcoolique ammoniacale du nitrile et laissant digérer quelques jours à 30-40°, en flacon bouché, il se forme l'*α-tétrahydronaphtothiamide*

$$C^{10}H^{11}.CS.AzH^2,$$

huile jaune foncé.

L'α-*tétrahydronaphtoamide* $C^{10}H^{11}.COAzH^2$ s'obtient en chauffant pendant cinq à six heures à 160-170° le nitrile avec de la potasse alcoolique. On traite le produit de la réaction, après en avoir chassé l'alcool, par le carbonate de sodium; l'amide reste insoluble, tandis que l'acide tétrahydronaphtoïque, qui s'est formé en même temps, passe dans les eaux. Elle cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 182°, peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau chaude.

L'acide α-*tétrahydronaphtoïque* $C^{10}H^{11}.COOH$ est en prismes fins, fusibles à 128°; il est difficilement soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans les alcalis. *Son sel d'argent* est en aiguilles incolores, devenant rouge-violet au bain-marie, peu solubles dans l'eau froide.

Son *sel de cuivre* se présente sous la forme d'un précipité vert bleuâtre, très difficilement soluble même dans l'eau chaude.

Son *sel de plomb* cristallise en aiguilles facilement solubles dans l'eau chaude.

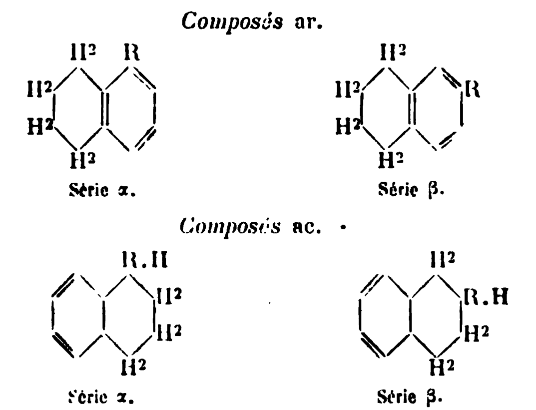
L'α-*tétrahydronaphtylhydrazine* $C^{10}H^{11}AzH.AzH^2$, obtenue par réduction de la base diazotée au moyen de chlorure stanneux, cristallise à l'état de chlorhydrate en feuillets brillants. La base elle-même est une huile brune qui se prend par le refroidissement et qui cristallise dans la ligroïne en prismes blancs, difficilement solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine.

En traitant cette hydrazine à chaud par le sulfate de cuivre, distillant avec la vapeur d'eau et extrayant à l'éther, on obtient, après avoir purifié la solution éthérée par le sodium, une huile légère, incolore, douée de l'odeur de la naphtaline, qui n'est autre que la *tétrahydronaphtaline* $C^{10}H^{12}$. Elle distille à 206° sous la pression de 708 millimètres, se colore à l'air en brun, absorbe le brome en solution chloroformique et décolore instantanément le permanganate en solution sulfurique. Cette tétrahydronaphtaline paraît être différente de celle qui a été décrite par Baeyer (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **155**, p. 276) et par Graebe (*D. ch. G.*, t. **5**, p. 678, et t. **16**, p. 3028). F. R.

Rapports entre les propriétés chimiques et la constitution des bases hydrogénées; E. BAMBERGER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 767). — Les produits d'addition de la naphtylamine appartiennent à deux séries, suivant que les atomes d'hydrogène d'addition se trouvent dans le même noyau que le groupe AzH^2 [qui peut être remplacé par les groupes substitués

tels que $AzH.C^2H^5, Az(CH^3)^2$] ou dans l'autre noyau. Ces deux séries renferment des dérivés α et β. Ceux de la première série possèdent le caractère aromatique ; l'auteur les désigne par abréviation par *ar*, tandis que ceux de la seconde série, dont le caractère chimique est complètement modifié, sont désignés par *ac* (abréviation de alicyclique : αλειφαρ et cyclus), ces derniers appartiennent par leurs propriétés chimiques aux composés aliphatiques.

Les schémas suivants résument cette manière de voir :



Les bases hydrogénées *ar* donnent toutes par oxydation de l'acide adipique ;

Type α *ar*. — Acide adipique. — Type β *ar*.

elles sont facilement solubles dans les acides minéraux étendus ; elles sont sans action sur les matières colorantes végétales ; elles n'attirent pas l'acide carbonique et ne réagissent pas avec le sulfure de carbone. Leurs sels à acides minéraux présentent une réaction acide. Les bases hydrogénées primaires sont transformées par l'acide nitreux en composés diazoïques, les bases secondaires en nitrosamines et les bases tertiaires en combinaisons para-nitrosées ; enfin elles donnent des matières colorantes avec les dérivés diazoïques.

Les bases hydrogénées alicycliques sont des bases très fortes ; elles brunissent le papier de curcuma et déplacent l'ammoniaque ;

elles sont douées d'une odeur très forte de pipéridine ; elles donnent des sels à réaction neutre, elles attirent l'acide carbonique de l'air, et ne donnent pas de matières colorantes avec les corps diazoïques. Elles se combinent (tout au moins les bases primaires) avec le sulfure de carbone à 0° ; la réaction est très vive. Elles ne sont pas attaquées par l'acide nitreux en solution neutre ; elles fournissent des nitrites ; elles ne sont pas réductrices ; leurs chloroplatinates bien cristallisés ne sont pas décomposés par l'eau bouillante.

Enfin, elles donnent par oxydation de l'acide o.-carbonhydrocinnamique

Type alicylique α. — Acide o.-carbonhydrocinnamique. — Type alicylique β.

L'influence de la position du groupe AzH^2 est beaucoup plus faible dans les bases hydrogénées de la série *ac* que dans les bases non hydrogénées. Il y a peu de différence dans les propriétés physiques et chimiques entre les dérivés α et les dérivés β ; il y a par contre une grande différence dans leurs propriétés physiologiques.

Les points d'ébullition des bases hydrogénées sont plus bas que ceux des bases non hydrogénées, mais la différence est plus grande pour les bases de la série *ac*.

La viscosité des bases hydrogénées *ar* est plus grande que celle des bases *ac*.

Les bases non hydrogénées de la série α ne donnent que des dérivés hydrogénés *ar*, tandis que celles de la série β fournissent un mélange de bases hydrogénées *ar* et *ac*. L'auteur a préparé, pour vérifier toutes ses idées théoriques sur ce sujet, une α-tétrahydronaphtylamine *ar* : cette dernière a pu être obtenue directement par la méthode habituelle. La première a été préparée par une voie détournée, en partant de la *naphtylène-diamine* $\alpha_1 = \alpha_2$. Celle-ci a été transformée par le sodium en présence d'alcool amylique en dérivé *tétrahydrogéné*

dans lequel on a remplacé le groupe AzH^2 par Az-Az, celui-ci par $Az<^{AzH^2}_{H}$, puis par H pour obtenir la *tétrahydro-α-naphtylamine ac*, isomère de celle décrite précédemment par Bamberger et Althausse.

La *tétrahydro-$\alpha_1=\alpha_2$-naphtylènediamine* présente elle-même de l'intérêt en ce que, conformément à sa formule et à la théorie, elle est tout à la fois *ar* et *ac*. Elle présente en effet des propriétés mixtes ; elle se comporte dans certains cas comme appartenant à la série *ar* et dans d'autres comme faisant partie de la série *ac*.

Les bases hydrogénées *ar* donnent à l'état de chlorhydrate des réactions colorées avec le perchlorure de fer ou avec le bichromate de potassium et l'acide sulfurique ; la *tétrahydronaphtylènediamine ar* et *ac* ne donne de coloration rouge-brune qu'à chaud ; enfin les bases hydrogénées *ac* donnent des réactions colorées seulement à chaud avec le perchlorure de fer et n'en donnent ni à chaud ni à froid avec le bichromate de potassium et l'acide sulfurique.

Toutes ces réactions sont consignées dans des tableaux que le lecteur trouvera dans le mémoire original. F. R.

Sur l'acide hydronaphtalique; F. ANSELM (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 859). — On obtient le mieux l'*acide hydronaphtalique* en réduisant à chaud l'acide naphtalique par l'amalgame de sodium (l'acide naphtalique lui-même a été préparé par oxydation de l'acénaphtène). Le produit de la réaction, traité par l'éther, laisse comme résidu un mélange d'acides hydronaphtalique et naphtalique ; on le dissout dans l'acide acétique cristallisable, qui transforme l'acide naphtalique en anhydride ; il se sépare par le refroidissement un mélange des deux acides, dont on retire l'acide hydrogéné en le traitant rapidement par du carbonate de sodium étendu et à froid. On précipite par l'acide chlorhydrique et on obtient l'acide incolore et cristallin ; il se colore en jaune lorsqu'on le chauffe vers 150-160° ; il se boursoufle à 199°, puis devient de nouveau solide pour ne plus fondre même à 275°.

L'acide hydronaphtalique est facilement soluble dans l'alcool chaud, à peine soluble dans l'éther, la benzine et l'eau. Sa solution alcaline réduit immédiatement à froid le permanganate.

F. R.

Sur quelques dérivés de l'hystazarine; A. SCHOELLER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 683). — L'auteur a préparé pour

caractériser l'hystazarine découverte par Liebermann et lui [*Bull.* (3), t. **21**, p. 655] les sels et dérivés suivants :

Hystazarinate de baryum $C^{14}H^6O^4Ba$. — En précipitant par l'eau de baryte une solution alcoolique d'hystazarine additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque, ce sel se dépose sous la forme d'un précipité bleu foncé.

Sel de calcium $C^{14}H^6O^4Ca$. — Précipité violet foncé.

Éther diéthylique de l'hystazarine $C^{14}H^6O^2(OC^2H^5)^2$. — Cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune pâle, fusibles à 160-163°.

Éther monoéthylique. — Aiguilles jaunes, fusibles entre 234 et 240°. Les alcalis et l'ammoniaque dissolvent cet éther en rouge cramoisi.

En chauffant à l'ébullition pendant trois heures 1 partie d'hystazarine avec 1,5 partie d'acétate de sodium desséché, 12 parties d'anhydride acétique et 3 parties de poudre de zinc, et précipitant par l'eau la liqueur à fluorescence bleue qui en résulte après l'avoir laissé reposer pour que l'anhydride acétique soit décomposé, on obtient le *tétracétyloxanthranol* de l'*hystazarine*

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{c} C(O.C^2H^3O) \\ | \\ C(O.C^7H^3O) \end{array} \right\rangle C^6H^2(O.C^2H^3O)^2.$$

Ce dérivé cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 217-219°. F. R.

Sur quelques dérivés du métadiméthylpyrrol ; G. MAGNANINI (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 35). — L'anhydride acétique transforme l'acide métadiméthylpyrroldicarbonique en un anhydride interne, qui perd aisément de l'acide carbonique pour donner le *métatétraméthylpyrocolle*. Ce dernier n'est pas attaqué par la potasse aqueuse, mais la potasse alcoolique le transforme, non pas en acide métadiméthylpyrrolmonocarbonique, comme on pourrait s'y attendre, mais en une combinaison plus compliquée, à laquelle on a donné le nom d'acide *métatétraméthylpyrroylpyrrolmonocarbonique*

$$C^{14}H^{14}Az^2O^2 + H^2O = C^{14}H^{16}Az^2O^3.$$

L'éther méthylique de cet acide prend naissance quand on chauffe son sel d'argent avec l'iodure de méthyle. Il fond à 163°, se dissout facilement dans le chloroforme, est peu soluble dans l'acide acétique et la benzine, très peu dans l'éther de pétrole, et insoluble dans l'eau.

L'acide libre, chauffé à 145°, perd de l'acide carbonique et se transforme vraisemblablement en *tétraméthylpyrroylpyrrol.*

La constitution de cet acide est :

$$\overset{\alpha\beta'}{C^4H(CH^3)^2}\overset{\alpha'}{(CO^2H)}Az-\overset{\alpha'}{CO}-C^4H\overset{\alpha\gamma'}{(CH^3)^2}AzH.$$

Elle est établie par ce fait que les lessives alcalines bouillantes le transforment en acide *métadiméthylpyrrolmonocarbonique.*

Cet acide fond à 137°, est très peu soluble dans l'eau froide, décomposé par l'eau bouillante en acide carbonique et diméthylpyrrol. La solution ammoniacale de cet acide donne :

Avec l'acétate de plomb, un précipité blanc, facilement soluble dans un excès ;

Avec l'acétate de cuivre, un précipité vert cristallin ;

Avec le chlorure ferrique, un précipité pulvérulent rouge foncé.

Cet acide est différent de l'acide métadiméthylpyrrolmonocarbonique qui a été obtenu par Knorr. Celui-ci fond à 183° et n'est pas transformé en pyrocolle par l'anhydride acétique.

L'auteur propose pour les deux isomères les formules :

$$\begin{array}{ccc} CH^3\text{-}C & = & C\text{-}CO^2H \\ CH & & C\text{-}CH^3 \\ & AzH & \end{array}$$

Acide de Knorr fondant à 183°.

$$\begin{array}{ccc} CH^3\text{-}C & = & CH \\ CO^2H\text{-}C & & C\text{-}CH^3 \\ & AzH & \end{array}$$

Acide de l'auteur fondant à 137°.

L. BV.

Action de l'iodure de méthyle sur l'Az-méthylpyrrol; G. CIAMICIAN et ANDERLINI (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 656). — Les auteurs ont montré dans un mémoire précédent (*Bull.*, III° série, t. **1**, p. 398) comment l'iodure de méthyle transformait le pyrrol en dérivés dihydropyridiques; ils ont réussi cette fois à isoler les produits intermédiaires de cette réaction qui sont des pyrrols polysubstitués.

Si on chauffe l'Az-méthylpyrrol et l'iodure de méthyle en présence du carbonate de potassium à 120-140°, il se forme un mélange de pyrrols polysubstitués et de produits basiques. On chauffe 3 grammes de méthylpyrrol dissous dans 5 grammes d'alcool méthylique avec 7 grammes d'iodure de méthyle et 3 grammes de carbonate de potassium. A l'ouverture du tube, il se dégage des torrents d'acide carbonique; le contenu des tubes est acidifié avec de l'acide chlorhydrique concentré et distillé avec la vapeur d'eau. Il passe de l'alcool méthylique et de l'iodure de

méthyle, puis du méthylpyrrol inaltéré; enfin, une huile plus lourde qu'on sèche et qu'on rectifie. La fraction 150-165° présente la composition d'un *triméthylpyrrol*. C'est sans doute un mélange de plusieurs *Az-méthyl-C-diméthylpyrrols* isomères.

La liqueur aqueuse contient à l'état de sels des bases que l'on précipite par la potasse. On les sèche pour les purifier sur la potasse et le baryte anhydre et on les distille dans le vide, car elles absorbent l'oxygène de l'air en brunissant. La plus grande partie du liquide passe entre 90 et 95° dans le vide. On transforme cette base en chloraurate qui se précipite huileux, mais qui ne tarde pas à cristalliser. Ce chloraurate, qui fond à 100-101°, possède la formule $C^{10}H^{17}Az.HCl.AuCl^3$, ce qui fait de la base correspondante une méthyldihydroparvoline $C^5H^2(CH^3)^4AzCH^3$.

Les tentatives faites pour hydrogéner cette base et la transformer en dérivé pipéridique n'ont pas encore abouti. L. BV.

Sur une synthèse directe des homologues du pyrrol; G. CIAMICIAN et C.-M. ZANETTI (*D ch. G.*, t. **22**, p. 659). — Les auteurs ont reconnu que quand on traitait le pyrrol par l'iodure d'éthyle en présence de potassium on obtenait un liquide contenant de l'Az-éthylpyrrol, mais en même temps des produits de points d'ébullition plus élevés, contenant des C-éthylpyrrols isomères du premier. Ils ont recommencé l'expérience en préparant directement le pyrrol potassé et en traitant ce corps par l'iodure d'éthyle (30 grammes du premier et 60 grammes du second). On chauffe le mélange des deux corps au réfrigérant ascendant pendant environ quatre heures; on ajoute ensuite de l'eau au contenu du ballon, puis on distille dans un courant de vapeur d'eau. L'huile qui a distillé est séparée, séchée avec soin et rectifiée.

Quand on a chassé l'excès d'iodure d'éthyle, il passe surtout de l'*Az-éthylpyrrol* de 130 à 134°, puis une portion bouillant de 150 à 200°. On fait digérer longtemps ce dernier liquide avec de la potasse caustique soigneusement déshydratée et réduite en poudre : on maintient pendant plusieurs heures le mélange à une température comprise entre 150 et 180°. On traite ensuite le mélange par de l'éther absolu, qui lui enlève ce qui n'a pas été combiné à la potasse. La solution éthérée contient un diéthylpyrrol tertiaire $C^4H^3(C^2H^5)AzC^2H^5$, qui après rectification bout à 165-175°.

Quant à la combinaison potassée, elle fournit, quand on la décompose par l'eau, un mélange des deux *C-éthylpyrrols* isomères.

Ce mélange bout à 160-170°. La synthèse de ces éthylpyrrols a dû se faire suivant les équations :

$$C^4H^4AzK + C^2H^5I = HI + C^4H^3(C^2H^5)AzK,$$

$$C^4H^3(C^2H^5)AzK + HI = KI + C^4H^3(C^2H^5)AzH.$$

L. BV.

Action de l'anhydride acétique sur l'acide α-indolcarbonique; C. ZATTI (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 661). — β-*Acétylindol*

$$C^6H^4 \langle \begin{matrix} C\text{-}CO\text{-}CH^3 \\ \| \\ AzH \end{matrix} \rangle CH$$

L'acide α-indolcarbonique employé a été préparé en partant du méthylkétol par la méthode de Ciamician et Zatti (*Bull.*, t. **50**, p. 714). — A la température ordinaire, l'anhydride acétique le transforme en un iminanhydride, mais le mélange à la température de 220° perd de l'acide carbonique en donnant naissance à un acétylindol. L'opération se fait naturellement en tubes scellés et la chauffe doit durer sept heures. On se débarrasse du grand excès d'anhydride acétique en distillant dans le vide au bain-marie, puis on traite le résidu par l'eau bouillante, puis par le carbonate de sodium ; par refroidissement il se dépose une matière amorphe, qui ne tarde pas à cristalliser. Recristallisée, elle se présente sous forme d'aiguilles blanches, qui fondent à 188-190°. Ce corps est un β-acétylindol ; l'hydroxylamine le transforme en β-*indolacétoxime* en aiguilles blanches fondant à 144-147°.

L'oxydation transforme cet acétylindol en acide β-indolcarbonique identique à celui que l'on obtient par oxydation du scatol.

β-*Az-diacétylindol*

$$C^6H^4 \langle \begin{matrix} C\text{-}CO\text{-}CH^3 \\ \| \\ Az\text{-}CO\text{-}CH^3 \end{matrix} \rangle CH$$

Cette substance prend naissance en même temps que la première; on l'obtient, par purification dans le pétrole bouillant, sous forme d'une poudre cristalline qui, après sublimation entre deux verres de montre, fond à 147-150°. L. BV.

Action de l'iodure de méthyle sur l'éther phénylamidocrotonique; M. CONRAD et F. ECKHARDT (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 83). — Quand on chauffe à la pression ordi-

naire l'éther phénylamidocrotonique, il est transformé en un mélange de γ-oxyquinaldine et d'éther phényllutidonecarbonique. Si l'on traite 50 grammes de cet éther par 35 grammes d'iodure de méthyle et qu'on chauffe le mélange à 130-140° en tubes scellés, pendant 7 heures, il se produit une réaction donnant naissance à une grande quantité d'acide carbonique, pendant que le contenu des tubes se prend en une bouillie de cristaux. On a retiré de là 9 grammes d'acide phényllutidonemonocarbonique, cristallisant en aiguilles blanches et fondant à 265-267°. Cet acide forme un sel de baryum, qui contient quatre molécules d'eau de cristallisation.

Quand on chauffe cet acide assez longtemps à 270°, il perd de l'acide carbonique et se transforme en *phényllutidone*. On purifie cette substance par l'eau bouillante et le noir animal. Elle fond à 197-198° après dessiccation.

L'auteur explique la réaction par l'équation :

```
                  H                                                         AzC⁶H⁵
2CH³-C-Az<                                                                 /      \
      ||   C⁶H⁵                                                   CH³-C          C-CH³
      CH          + 2CH³I = 2HI + C⁶H⁵·Az(CH³)² + C²H⁵OH +             ||          ||
      |                                                               HC          C-CO²C²H⁵
      CO²C²H⁵                                                           \      /
                                                                           CO
```

L. BV.

Sur quelques dérivés de l'imide maléique; G. CIAMICIAN et **P. SILBER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 33.) — Les auteurs ont reconnu une grande analogie de propriétés entre le chloranile et le bromanile, d'une part; les imides bichloro- et bibromomaléiques, de l'autre. Cette analogie est déjà visible dans les deux formules de constitution :

```
     CCl = CCl              CCl = CCl
    /         \            /         \
  CO           CO        CO           CO
    \         /            \         /
     CCl = CCl                AzH
```

Action du nitrite de potassium sur l'imide bichloromaléique. — Les nitrites alcalins transforment le chloranile en sels alcalins de l'acide chloranilique. Une réaction analogue se passe avec l'imide bichloromaléique.

Si l'on ajoute à une solution hydro-alcoolique de cette imide du nitrite de sodium et que l'on chauffe au bain-marie, le liquide se colore en jaune; il se dégage un gaz et il se dépose au fond du récipient une poudre jaune. Cette poudre est le sel de potassium du corps correspondant à l'acide nitranilique, que les auteurs ap-

pellent *nitro-oxyquinone du pyrrol*

$$\begin{array}{c} AzO^2\text{-}C = C\text{-}OK \\ CO \diagdown \quad \diagup CO \\ AzH \end{array}$$

Cet acide n'a pu être préparé à l'état de liberté.

Action de l'aniline. — On obtient, par l'action de l'aniline sur l'imide bichloromaléique, une anilide toute semblable à la chloranilanilide :

$$\begin{array}{c} Cl\text{-}C = C\text{-}AzHC^6H^5 \\ CO \diagdown \quad \diagup CO \\ AzH \end{array}$$

Elle fond à 196° et forme de petites aiguilles jaunes, qu'on fait recristalliser dans l'alcool. L. BV.

Sur la méthylquinaldone et la méthyllutidone; M. CONRAD et **F. ECKHARDT** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 73). — L'iodométhylate de la γ-oxyquinaldine, qui est plutôt l'iodhydrate de la méthylquinaldone, se forme aisément quand on traite le sel sodique de la γ-oxyquinaldine par l'iodure de méthyle et la benzine en tube scellé à 140°. A l'ouverture des tubes, il n'y a pas de pression. On se débarrasse par distillation de la benzine et de l'excès d'iodure de méthyle, et l'on dissout dans l'eau le produit de la réaction. L'acide chlorhydrique forme un précipité blanc, qui se dissout dans l'eau chaude et cristallise par refroidissement en longues aiguilles soyeuses.

Ce corps a pour formule $C^{10}H^9AzO.ICH^3 + H^2O$. Après dessiccation à 100°, il fond à 201° en un liquide rouge.

Le chlorure d'argent humide transforme cet iodométhylate en le chlorométhylate correspondant ou chlorhydrate de méthylquinaldone. Ce corps fond à 201°. Le chloroplatinate fond à 201° en se décomposant.

Méthylquinaldone

$$\begin{array}{c} CO \\ \text{(noyau benzénique)} \quad CH \\ \| \\ C\text{-}CH^3 \\ AzCH^3 \end{array}$$

On peut préparer ce composé :

1° Par transposition moléculaire de la méthoxyquinaldine, qui

prend naissance par la chloroquinaldine et le méthylate de sodium;

2° En chauffant à 130-140° la γ-oxyquinaldine sodée avec une solution de chlorure de méthyle dans la benzine ;

3° En faisant digérer le chlorhydrate que nous venons de décrire avec de l'oxyde d'argent ;

4° En traitant la solution du même sel par une solution de carbonate de sodium.

La méthylquinaldone est soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, la benzine et l'éther acétique. Desséchée à 100°, elle fond à 175°.

Action de l'iodure de méthyle sur la γ-méthoxyquinaldine. — En chauffant la chloroquinaldine avec le méthylate de sodium, on obtient une γ-méthoxyquinaldine qu'on chauffe à 80-100° avec de la benzine et de l'iodure de méthyle. Au bout de quelques heures, la solution limpide se transforme en une bouillie de cristaux. Ces cristaux, qui sont l'iodométhylate de la γ-méthoxyquinaldine, fondent à 201°.

L'oxyde d'argent les transforme en *méthylquinaldone* fondant à 175°.

C-O-CH³ ; CH ; C-CH³ ; Az<CH³, I + AgOH = CO ; CH ; C-CH³ ; AzCH³ + AgI + CH³OH

Méthyllutidone. — On peut obtenir la méthyllutidone en décomposant l'acide *diméthyllutidonedicarbonique*, qu'on prépare par la méthylamine et l'acide *diméthylpyronedicarbonique.*

L'acide dicarbonique fond à 215° ; la méthyllutidone cristallise dans l'eau en longues aiguilles contenant $3H^2O$. Cet hydrate fond à 110°, le corps anhydre fond à 244°,5.

On peut obtenir aussi la méthyllutidone par la lutidone et l'iodure de méthyle.

Quand on chauffe la chlorolutidine avec le méthylate de sodium, on la transforme en méthoxylutidine. Cette base bout à 203°. Elle donne un chlorhydrate très soluble, cristallin, et un chloroplatinate peu soluble.

La méthoxylutidine et l'iodure de méthyle se combinent à froid pour donner un iodométhylate, qui fond à 204°. Traité par l'oxyde d'argent, cet iodométhylate est transformé en méthyllutidone.

L'éthoxylutidone, qui bout à 215°, donne dans les mêmes con-

ditions la même méthyllutidine ; seulement il y a départ d'alcool éthylique :

$$\begin{matrix} & C\text{-}OC^2H^5 & \\ HC & & CH \\ CH^3\text{-}C & & C\text{-}CH^3 \\ & Az<^{CH^3}_{I} & \end{matrix} + AgOH = \begin{matrix} & CO & \\ HC & & CH \\ CH^3\text{-}C & & C\text{-}CH^3 \\ & AzCH^3 & \end{matrix} + AgI + C^2H^5OH$$

L. BV.

Rapports entre les propriétés physiologiques et la constitution des bases hydrogénées ; E. BAMBERGER et W. FILEHNE (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 777). — Les expériences physiologiques faites avec les bases hydrogénées ont montré que celles de la série β *ac* sont toutes mydriatiques, tandis que les bases *ar* des séries α et β et *ac* de la série α ne le sont pas. Les auteurs attribuent au groupe complexe $C<^{H}_{AzH^2}$ que renferment en β les bases hydrogénées *ac* de la série β le rôle physiologique qu'elles jouent dans l'organisme. F. R.

Propriétés des pyrazols et des pyrazolines ; L. KNORR et H. LAUBMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 172). — On obtient aisément les pyrazolines par réduction des pyrazols, mais on ne peut obtenir de pyrazolidine qu'en réduisant par le sodium et l'alcool l'iodométhylate d'un pyrazol.

Nitration du diphénylméthylpyrazol. — Cette nitration se fait en chauffant au bain-marie le méthyldiphénylpyrazol avec de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique fumant. En traitant le produit par l'eau, on obtient des flocons jaunes qu'on dissout dans le chloroforme et que l'on précipite par l'éther.

Les cristaux ainsi obtenus fondent à 176-178° et forment un dérivé trinitré, auquel les auteurs attribuent la constitution :

$$\begin{matrix} & Az\text{-}C^6H^4\text{-}AzO^2 & \\ Az & & C\text{-}CH^3 \\ AzO^2\text{-}C^6H^4\text{-}C & \text{———} & C\text{-}AzO^2 \end{matrix}$$

Les deux groupes AzO^2 sont en position para.

Oxydation de l'acide 1-3-diphényl-5-méthylpyrazol-4-carbonique. — On traite le sel de potassium de cet acide par au moins le double de son poids de permanganate de potassium à 10 0/0 et l'on fait bouillir au réfrigérant ascendant.

L'acide libre cristallise dans l'acide acétique et fond à 217-218°. Il est très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, le chloroforme, la ligroïne et l'eau. Il a pour constitution :

$$\begin{array}{c} AzC^6H^5 \\ Az \diagup \quad \diagdown C\text{-}CO^2H \\ C^6H^5\text{-}C \text{——} C\text{-}CO^2H \end{array}$$

Son sel acide d'ammonium cristallise en aiguilles; son sel neutre de baryum est insoluble dans l'eau. Le sel de calcium neutre est plus soluble à froid qu'à chaud.

1-3-*Diphénylpyrazol.* — Ce corps, qui s'obtient par la distillation de l'acide précédent, fond à 56°. Il bout à 337° sous la pression de 736 millimètres.

Le sodium et l'alcool le transforment en une pyrazoline qui fond à 135-136°.

Acide 1-*phényl*-5-*méthylpyrazol*-3-4-*dicarbonique.* — Cet acide prend naissance dans l'oxydation, par le permanganate de potassium, de l'acide 1-*phényl*-3-5-*diméthyl*-4-*pyrazolcarbonique.*

Il est très soluble dans l'alcool et l'acide acétique, peu soluble dans l'éther. Il cristallise en longues aiguilles de sa solution dans l'eau chaude. Sa distillation donne le :

1-*Phényl*-5-*méthylpyrazol.* — Ce corps bout à 262° sous une pression de 754 millimètres. Il reste liquide à — 20°.

Acide 1-*phénylpyrazol*-3-4-5-*tricarbonique.* — Il est obtenu par oxydation, au moyen du permanganate, de l'acide phényldiméthylpyrazoldicarbonique. Il cristallise en petites aiguilles groupées concentriquement. Il est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool; il fond à 184°.

Quand on le chauffe longtemps au-dessus de son point de fusion, il perd de l'acide carbonique et se transforme en un acide pyrazolcarbonique fondant à 219-220° et en phénylpyrazol.

Phénylpyrazol. — Ce corps bout à 246-247° sous la pression de 757 millimètres. L. BV.

Sur la formation de l'aldine; E. BRAUN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 556). — Quand on réduit l'isonitrosoacétophénone en solution acide, on obtient, avant d'arriver à un dérivé de l'aldine, le dérivé amidé correspondant, l'*isoamidoacétophénone.*

Si l'on fait la même opération sur le monoxime du benzile, on obtient une amidoacétone $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH(AzH^2)\text{-}C^6H^5$. Ce corps est

très difficile à purifier, mais il est certainement différent de la tétraphénylaldine décrite par M[lle] Polonowska.

Si l'on applique la même réaction aux isonitrosoacétones de la série grasse, par exemple à l'*isonitrosométhyléthylcarbonyle* de V. Meyer et Zublin qui fournit la tétraméthylaldinine (diméthylkétine), on obtient encore le chlorhydrate d'une amidoacétone.

Si l'on veut faire le chloroplatinate de cette base, on obtient des nombres qui ne concordent ni avec le résultat attendu, ni avec l'hypothèse du chloroplatinate de tétraméthylaldine. Il se forme une combinaison platinique, analogue à celles qui ont été décrites pour la pyridine d'après l'équation suivante :

$$(C^4H^9AzO.HCl)^2PtCl^4 = 2HCl + 2H^2O + (C^4H^7Cl)^2.PtCl^2.$$

L. BV.

Sur la formation des aldines ; E. GUDEMAN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 562). — On sait que la réduction de l'isonitrosoacétophénone donne, suivant les circonstances, de l'isoamidoacétophénone ou l'iso-indol. L'auteur s'est proposé de refaire la même expérience sur l'isonitrosopropiophénone C^6H^5-CO-C(AzOH)-CH^3. Cette acétone cristallise dans l'eau chaude en longues aiguilles fondant à 114°. Elle se dissout dans les alcalis avec une vive coloration jaune et distille inaltérée quand on opère seulement sur une petite quantité.

Elle donne un oxime C^6H^5-C(AzOH)-C(AzOH)-CH^3, qui cristallise en petites aiguilles blanches fusibles à 231-233°.

Le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique décomposent simplement l'isonitrosopropiophénone en hydroxyalmine et acétylbenzoyle, C^6H^5-CO-CO-CH^3. Cette acétone bout à 214°.

Au contraire, l'amalgame de sodium transforme l'isonitrosoacétophénone en une aldine, avec départ d'eau et d'hydrogène.

Cette base cristallise dans l'alcool en petites aiguilles fondant à 106-108°. L. BV.

Produits de condensation obtenus à l'aide de l'amidoacétal ; A. WOHL et W. MARCKWALL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 568). — *Acétalylphénylthio-urée*

$$C^6H^5\text{-}AzH\text{-}CS\text{-}AzH\text{-}CH^2\text{-}CH(OC^2H^5)^2.$$

On obtient aisément cette combinaison en mélangeant quantités équivalentes d'isosulfocyanate de phényle et d'amidoacétal. Le produit huileux qui prend naissance ne tarde pas à cristalliser. La

substance purifiée cristallise en aiguilles blanches fondant à 96°, très solubles dans l'alcool chaud, insolubles dans l'eau et la ligroïne.

Condensation de l'acétalylthiophénylurée. — Si l'on fait chauffer cette substance au bain-marie pendant une demi-heure avec cinq fois son poids d'acide sulfurique à 30 0/0, il se forme un nouveau corps qui cristallise par refroidissement, qui fond à 181° et a pour formule $C^{9}H^{8}Az^{2}S$. On l'obtient tout à fait pur par une cristallisation dans l'eau bouillante.

Cette combinaison jouit de propriétés acides et se dissout dans les alcalis étendus. Elle forme un sel d'argent ayant pour composition $C^{9}H^{7}Az^{2}SAg$.

Le chlorure de platine s'y combine en donnant un composé qui a pour formule $C^{9}H^{8}Az^{2}S.PtCl^{4}$.

Cette combinaison prend naissance suivant l'équation :

$$C^{13}H^{20}Az^{2}SO^{2} = 2C^{2}H^{6}O + C^{9}H^{8}Az^{2}S.$$

L'auteur représente le nouveau corps par l'une des deux formules :

```
                S                                   S
              /   \                               /   \
C6H5-Az=C           CH      ou     C6H5-AzH-C           CH
           ||       ||                        ||        ||
        HAz ——————— CH                      Az ———————  CH
```

qui ferait de ce corps un dérivé du *thiazol*, ou bien par

```
C6H5-AzH-CS-Az—CH=CH
            |       |
            CH=CH-Az-CS-AzH-C6H5
```

qui en ferait une sorte de kétine, ou bien par

```
          AzC6H5                         AzC6H5
         /      \                       /      \
   (SH)C          CH      ou         SC          CH
       ||         ||                 ||          ||
     Az ————————— CH              HAz ————————— CH
```

qui en feraient un dérivé de l'*imidazol*.

La mesure du poids moléculaire de cette combinaison par la méthode de Raoult écarte de suite la seconde hypothèse, qui conduirait à doubler la formule.

Les auteurs se sont décidés pour la troisième, parce que leur composé s'unit à l'iodure de méthyle en donnant une sulfone, ce qui établit l'existence d'un groupe HS.

Cette sulfone cristallise en fines aiguilles blanches, fusibles à 54°. C'est une base bien caractérisée donnant des sels bien définis.

Le produit d'addition d'où l'on extrait le sulfure fond à 177° et est très soluble dans l'alcool et l'eau bouillante.

v-Phénylimidazol

$$\begin{array}{ccc} & AzC^6H^5 & \\ HC & & CH \\ Az & & CH \end{array}$$

On fait digérer la combinaison sulfhydroxylée que nous venons de décrire avec de l'acide nitrique moyennement étendu, à la température du bain-marie. Au bout de quelques heures, l'oxydation est terminée et l'on évapore au bain-marie. Il se forme une bouillie de longues aiguilles blanches, consistant en un nitrate d'une base exempte de soufre. Cette base distille à 276° sans décomposition, c'est le phénylimidazol $C^9H^8Az^2$.

Son picrate fond à 152° ; son chloroplatinate fond à 201-202°.

Elle provient de la décomposition par l'eau de l'acide sulfoné obtenu dans l'oxydation du mercaptan

$$\begin{array}{ccc} & AzC^6H^5 & \\ SO^3H\text{-}C & & CH \\ Az & & CH \end{array}$$

Cet acide se dédoublant suivant l'équation :

$$X.SO^3H + H^2O = SO^4H^2 + XH.$$

Le phénylimidazol s'unit à l'iodure de méthyle pour donner un composé d'addition.

L'action de l'acide sulfurique sur l'*acétalylthiophénylurée* donne encore un produit différent de formule

$$C^6H^5\text{-}AzH\text{-}CS\text{-}AzH\text{-}CH^2\text{-}CH{<}^{OH}_{OC^2H^5},$$

qui cristallise dans l'alcool chaud en longues aiguilles fondant à 94°. L. BV.

Sur le β-méthylpyridylcarbonyle; C. ENGLER et W. KIBY (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 597). — Dans le but de préparer des acétones simples de la série pyridique les auteurs ont tenté de faire réagir sur la pyridine le chlorure d'acétyle et le chlorure de carbonyle ; mais ils n'ont obtenu ainsi que des produits d'addition. Ils sont arrivés à leur but en distillant un mélange intime de nicotianate et d'acétate de calcium dans la proportion de 3 molécules du premier pour 4 du second. Il distille une huile brune qui

contient de la pyridine et qui, après purification, forme une huile incolore se colorant en jaune au contact de l'air et bouillant à 220°.

La phénylhydrazine fournit un hydrazide bien cristallisé en aiguilles jaunes fusibles à 137°.

L'hydroxylamine donne un oxime fondant à 112°.

Le chlorure mercurique se combine également à cette acétone en donnant un sel double fondant à 158°. L. BV.

Remarques sur le mémoire d'E. Beckmann « sur l'isomérie dans les combinaisons oximidées ». — Hydroxylamines monosubstituées isomères; K. AUWERS et **V. MEYER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 564). — Quand on cherche à préparer un dérivé benzylé et l'α-dioxime du benzile, deux corps de même composition prennent naissance. L'un, qui se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, fond à 104-105°; l'acide chlorhydrique le dédouble au-dessus de 100° en plusieurs produits dont fait partie le benzile. L'autre isomère ne fournit pas de chlorhydrate; il fond à 153-154° et n'est pas dédoublé par l'acide chlorhydrique, mais bien transformé en le dérivé dibenzylé correspondant du β-dioxime.

Cette dernière substance, qui fond à 59-60°, se forme également en grande quantité quand on traite le β-dioxime du benzile par le chlorure de benzyle. Jusqu'ici il a été impossible d'isoler un second isomère dans cette réaction.

Quand on fait réagir une solution alcoolique de benzile sur le chlorhydrate de benzylhydroxylamine à la température du bain-marie, il se forme au bout de quelque temps une combinaison bien cristallisée, qui constitue un benzylmonoxime fondant à 114-115° et qui diffère du produit obtenu par l'action du chlorure de benzyle sur la monoxime du benzile fondant à 94°.

Les auteurs discutent les idées théoriques mises en avant par M. Beckmann et maintiennent leurs idées sur les isomères *stéréochimiques*. Ils pensent que tous les oximes véritables contiennent le groupement =C=AzOH.

Ils terminent en annonçant avoir préparé un monoxime de la phénanthrènequinone et un dioxime qui est nouveau. Il est jaune, fond à 94° et forme de petits prismes microscopiques. L. BV.

Sur l'hygrine; C. LIEBERMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 675). — Hesse attribue à l'hygrine (qu'on retire des feuilles du coca) la formule $C^{12}H^{13}Az$ et la considère comme une triméthylquinoléine.

L'auteur a extrait l'hygrine en opérant sur 500 grammes d'hygrine brute et a trouvé que cette substance est loin d'être unique, comme on l'admettait, mais qu'elle est composée d'une série de bases liquides dont la séparation n'est possible que lorsqu'on peut opérer sur une certaine quantité de matière première. Il a pu isoler à l'état de pureté deux bases en les retirant des produits distillant le plus bas et de ceux dont le point d'ébullition est le plus élevé. Ces deux bases sont oxygénées ; l'une bout à 193-195° et a un poids spécifique de 0,940 à 19°; elle correspond à la formule $C^8H^{15}AzO$. Son picrate $C^8H^{15}AzO.C^6H^2(AzO^2)^3.OH$ est en aiguilles jaunes, assez solubles dans l'eau, fusibles à 148°.

La seconde base, retirée du produit à point d'ébullition le plus élevé, ne distille pas sans décomposition ; son poids spécifique est de 0,982 à 18° ; elle a très probablement la formule $C^{14}H^{24}Az^2O$. Son chlorhydrate a été obtenu en flocons blancs cristallins ; son picrate est très difficilement soluble dans l'eau.

Les deux bases en question, chauffées sous pression, à 120°, avec de l'acide chlorhydrique fumant, n'ont fourni ni acides, ni groupes méthyliques. F. R.

Présence de l'acide cinnamique parmi les produits de dédoublement de la cocaïne brute ; H. FRANKFELD (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 133). — On fait bouillir les acides avec une quantité insuffisante d'eau bouillante. Ce qui ne s'est pas dissous dans l'eau est traité par un alcali étendu et froid, qui dissout un mélange d'acides γ et δ-isatropique faciles à séparer par leur sel de baryum.

Les acides qui s'étaient dissous dans l'eau bouillante sont soumis à la cristallisation fractionnée et l'acide cinnamique purifié à l'état de sel de calcium. L. BV.

Action du chlore sur la pyrocatéchine et sur l'o-amidophénol (II) ; **Th. ZINCKE** et **F. KÜSTER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 486). — On sait que la pyrocatéchine et l'o-amidophénol, soumis à l'action du chlore, se transforment en un seul et même produit, l'hexachlorodicarbonyle-hexylène cyclique

```
        CO
   CCl²/  \CO
   CCl|    |CCl²
       \  /
        CCl
```

Ce composé s'obtient également en fixant 2 atomes de chlore sur l'o-benzoquinone tétrachlorée.

Cette diacétone peut servir, comme on l'a déjà vu [*Bull.* (3), t. **1**, p. 329], à préparer un acide pentachlorobutènecarbonique $C^4Cl^5CO^2H$ qui, réduit par l'amalgame de sodium, se transforme en acide propylidène-acétique $CH^3CH^2CH = CHCO^2H$.

Ce corps bout à 194° sous une pression de 757 millimètres et est identique à l'acide obtenu par Komnenos (*Lieb. Ann. chem.*, t. **218**, p. 166) dans l'action de l'aldéhyde propionique sur l'acide malonique. CH. C.

Sur les nitro-p.-diphénols; E. KUNZE (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3331). — En traitant par l'acide nitrique fumant une solution de p.-diphénol dans l'acide acétique, on obtient un dérivé m.-dinitré, fusible à 272°. Le dérivé amidé correspondant se décompose par la chaleur, mais son dérivé tétracétylé fond à 225°. Au delà de cette température il perd de l'acide acétique et donne le *diéthényldiamidodiphénol* $CH^3.C\langle{}^{O}_{Az}\rangle C^6H^3 - C^6H^3\langle{}^{O}_{Az}\rangle CCH^3$, qui cristallise en prismes incolores fusibles à 193°.

Le chlorhydrate de diamidodiphénol, traité par l'acide nitreux, donne du tétrazodiphénol $Az\langle{}^{O}_{Az}\rangle C^6H^3 - C^6H^3\langle{}^{O}_{Az}\rangle Az$, corps soluble dans l'acide chlorhydrique et que le chlorure stanneux transforme en *diphénoldihydrazone*.

Celle-ci réagit sur l'acétone par ses deux groupes hydraziniques en donnant un dérivé fusible à 200°, insoluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans les alcalis.

Si l'on emploie un grand excès d'acide nitrique, il se forme le dérivé tétranitré du diphénol fusible à 220° et dans lequel les AzO^2 sont en position méta. Le dérivé amidé correspondant se décompose avant de fondre et la base libre s'oxyde rapidement à l'air en perdant H^2; mais la constitution du produit d'oxydation n'est pas encore établie.

Nouvelles observations sur l'apiol (III) **G. CIAMICIAN** et **P. SILBER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 119). — Dans le but de vérifier la formule de constitution qu'ils ont proposée pour l'acide apiolique (*Bull.*, 3e série, t. **1**, p. 69), les auteurs l'ont chauffé en tubes scellé avec la potasse alcoolique vers 180°. Par épuisement à l'éther, après avoir acidulé le produit soluble dans l'eau, on obtient une huile brune, cristallisable par refroidissement, qui, purifiée, fond à 105-106° et bout à 298°. Elle répond à la formule $C^8H^{10}O^4$ et est soluble dans les dissolvants organiques et l'eau

chaude. En solution alcaline elle se colore rapidement à l'air et présente les réactions d'un phénol polyatomique. Le dosage des groupes méthoxyle montre que c'est l'éther diméthylique d'un phénol tétratomique. Chauffé avec l'anhydride acétique, il donne un dérivé acétylé fusible à 143°.

L'isapiol, chauffé de même avec la potasse alcoolique, donne aussi le même phénol tétratomique. L'aldéhyde apiolique, obtenue dans l'oxydation de l'isapiol par le permanganate en solution alcaline, donne par la réaction de Perkin un acide apionacrylique fusible à 196°, qui peut aussi se produire dans l'oxydation ménagée de l'apiol ou de l'isapiol. O. S. P.

Sur l'aldéhyde camphorique (formylcamphre); A.-W. BISHOP et L. CLAISEN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 533). — Le procédé qui permet d'obtenir des dérivés d'acétones, par l'action d'un éther en présence de l'éthylate de sodium, n'est applicable qu'aux acétones de la forme $RCOCH^3$ ou $RCOCH^2R$ et non à celle de formule RCOCHRR'.

On peut donc déterminer par cette réaction si, dans le camphre, le carbonyle est en relation avec un groupement méthylénique.

En faisant réagir l'éther formique sur le camphre, en présence de sodium (qui, réagissant à une température moins élevée que l'éthylate, donne ici de meilleurs rendements), on obtient facilement l'aldéhyde camphorique $C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH\text{-}COH\\ \vert\\ CO\end{array}\right.$, que l'on sépare aisément des corps qui l'accompagnent grâce à sa solubilité dans les alcalis. Elle fond à 76-78° et présente les propriétés générales des acétones-aldéhydes.

Avec les acétates de cuivre ou de zinc, elle donne naissance à un précipité cristallin de sel soluble dans tous les dissolvants organiques. Le chlorure ferrique la colore en violet foncé. Avec l'aniline elle donne un produit de condensation $C^{10}H^{15}O.CH=AzC^6H^5$, fusible à 153°.

Quant à sa formule de constitution, on peut hésiter entre les deux suivantes :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH\text{-}CHO\\ \vert\\ CO\end{array}\right. \quad \text{ou} \quad C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}C\text{-}CHO\\ \Vert\\ C(OH)\end{array}\right. ,$$

qui rendent également compte de ses propriétés acides.

De fait, l'aldéhyde salicylique, qui possède une formule semblable, présente des propriétés acides beaucoup plus fortes que les autres phénols monoatomiques ; elle donne avec l'acétate de cuivre

un sel cristallisé. Les auteurs se proposent de trancher la question en appliquant la réaction de Perkin, qui dans le cas de la seconde formule devrait douner naissance à une coumarine. O. S. P.

Nouveau mode de formation des dérivés du benzhydrol; K. ALBRECHT *D. ch. G.*, t. **21**, p. 3292). — Si l'on opère à l'ébullition et en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique la condensation des aldéhydes aromatiques avec les amines, au lieu d'obtenir un dérivé du triphénylméthane, la réaction a lieu entre molécules égales et il se fait un dérivé du benzhydrol.

Avec l'aldéhyde benzoïque et la diméthylaniline, on obtient ainsi le *diméthylamidobenzhydrol*, qui a été identifié avec le produit d'hydrogénation de la diméthylamidobenzophénone. C'est un corps fusible à 69°, facile à séparer de la leucobase du vert malachite, formée en même temps.

L'aldéhyde p.-nitrobenzoïque fournit de même le *p.-nitrodiméthylamidobenzhydrol* avec rendement de 80 0/0. Ce corps fond à 96° et cristallise en aiguilles jaunes, solubles dans la plupart des dissolvants organiques. Son iodométhylate fond à 75°.

Par réduction, il donne le *diméthyldiamidobenzhydrol* dissymétrique, fusible à 165°, et qui, cristallisé dans la benzine, donne une combinaison moléculaire fusible à 142°. Chauffé au delà de son point de fusion, ce corps perd 1 molécule d'eau. Il se dissout dans les acides avec une couleur bleue.

La réduction au moyen de la poudre de zinc et de l'acide chlorhydrique le transforme en *diméthyldiamidodiphénylméthane*, fusible à 93°, et qui, par oxydation, reproduit le dérivé benzhydrolique. O. S. P.

Contribution à l'étude du benzile; R. STIERLIN *D. ch. G.*, t. **22**, p. 376). — On sait, d'après les recherches de V. Meyer, que le benzile peut donner deux dioximes absolument distincts l'un de l'autre. Les corps constitués, comme le benzile, peuvent, comme ce composé, donner deux dioximes différents.

Ainsi, l'anisile, traité en solution dans l'alcool méthylique par un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine, donne deux dioximes

$$\begin{array}{c} CH^3OC^6H^4\text{-}C - C\text{-}C^6H^4OCH^3 \\ \quad\;\; \| \quad\;\; \| \\ \quad HOAz \;\; AzOH \end{array}.$$

L'un de ces corps, l'*α-dioxime*, est presque insoluble dans l'al-

cool, l'éther et la benzine, il fond à 217°; le second, ou β-*dioxime*, très soluble dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable, fond à 195°.

L'α-dioxime, traité par un excès d'anhydride acétique, se transforme en un dérivé diacétylé, fusible à 139°, peu soluble dans l'alcool froid et l'acide acétique.

Le dérivé diacétylé du β-dioxime est beaucoup plus soluble dans l'alcool et l'acide acétique; de plus, il fond à 130°.

Le monoxime $CH^3OC^6H^4C(=AzOH)\text{-}CO\text{-}C^6H^4OCH^3$ s'obtient en traitant 2 parties d'anisile, dissous dans 10 parties d'alcool méthylique, par 1,2 partie de chlorhydrate d'hydroxylamine. Ce composé, fusible à 130°, est très soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme et l'acide acétique cristallisable.

Dérivés du p.-tolile. — Si l'on traite 10 parties d'aldéhyde p.-méthylbenzoïque par 2 parties de cyanure de potassium et 30 parties d'alcool à 50 0/0, on voit, au bout de deux heures environ, se précipiter un corps jaune qui, par cristallisation dans l'alcool, se transforme en prismes allongés constituant un homologue de la benzoïne, la *diparadiméthylbenzoïne* ou *p.-toluoïne*

$$CH^3C^6H^4CO\text{-}CHOHC^6H^4CH^3.$$

Ce corps est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout aisément dans la majeure partie des autres liquides neutres; il fond à 88-89° et n'est pas volatil sans décomposition. Le chlorure d'acétyle et le chlorure de benzoyle le transforment en corps très bien cristallisés; le dérivé acétylé fond à 100°, le dérivé benzoylé à 119°, tous deux sont blancs et très solubles dans l'alcool et l'éther.

La toluoïne est traitée au bain-marie par 2 parties d'acide azotique concentré; au bout de deux heures environ, on projette le produit dans l'eau froide; il se forme un précipité que l'on recueille et qu'on lave avec une lessive de soude étendue.

Le résidu insoluble, bien lavé, est dissous dans l'alcool; par évaporation de ce solvant, on obtient des lames minces, fusibles à 104-105°, qui constituent le *p.-tolile* $CH^3C^6H^4\text{-}CO\text{-}COC^6H^4CH^3$.

Ce corps peut donner deux dioximes.

L'α-dioxime, peu soluble, fond à 217°; son dérivé acétylé $C^{20}H^{20}Az^2O^4$ fond à 133-134°.

Le β-dioxime est très soluble dans l'alcool; il fond à 225° et donne un dérivé acétylé fusible à 144°.

La toluoïne, traitée en solution alcoolique par le zinc et l'acide chlorhydrique, se transforme en *désoxytoluoïne*

$$CH^3C^6H^4CH^2COC^6H^4CH^3,$$

fusible à 102°; ce corps, renfermant CH^2 entre deux radicaux négatifs, peut donner une benzyldésoxytoluoïne fusible à 92-93°.

CH. C.

Dérivés de la désoxybenzoïne; E. BISCHOFF (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 346). — Ces dérivés ont été obtenus en traitant la désoxybenzoïne sodée par les bromures alcooliques.

La *propyldésoxybenzoïne* fond à 33° et bout à 318-320°. Elle donne avec l'hydroxylamine un dérivé fusible à 100°.

L'*isopropyldésoxybenzoïne* fond à 48° et distille à 324-326°. L'acétone fond à 69-70°, la phénylhydrazone à 72°.

L'*hexyldésoxybenzoïne* bout à 344-346°. Elle cristallise en aiguilles fusibles à 59°. Son acétoxine fond à 89°.

Enfin l'*octyldésoxybenzoïne* fond à 61° et bout à 350-355°; l'acétoxime cristallise en aiguilles soyeuses fusibles à 101°. CH. C.

Poids moléculaire de l'acide pentique; R. MOSCHELES et H. CORNELIUS (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 243). — Le poids moléculaire de l'éther éthylique de l'acide pentique a été déterminé par la méthode de Raoult. Le dissolvant employé est l'acide acétique cristallisable.

Trois déterminations successives ont conduit aux nombres 153, 155, 158. La formule

```
            CO
  C²H⁵C  /    \
       ||       O
C²H⁵O-C  \    /
            CH²
```

exigerait le nombre 156.

On a donc ainsi une nouvelle confirmation de la formule proposée par les auteurs pour représenter la constitution de l'acide tétrique et de ses homologues (*Bull.* [3], t. **1**, p. 373). CH. C.

Remarques sur la constitution de l'acide filicique; E. PATERNO (*D. ch. G.*, t, **22**, p. 463). — L'auteur discute le travail de Daccomo (*Bull.* [3], t. **1**, p. 145) et en conteste les conclusions. Il fait remarquer que la formule de l'acide filicique $C^{14}H^{16}O^5$ ne peut être celle d'un éther isobutyrique de l'oxynaphto-

quinone, qui exigerait $C^{14}H^{12}O^{4}$; que, de plus, un pareil éther ne posséderait pas les propriétés acides que possède ce corps. Il est également difficile d'admettre, avec cette constitution, qu'il puisse se combiner avec quatre molécules de phénylhydrazine.

Il semble donc que la véritable constitution de l'acide filicique reste à établir. ET. B.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

Le procédé Solvay inventé cinquante ans auparavant par Fresnel ; G. CESARO (1). — Je viens, en parcourant les œuvres complètes de A. Fresnel, publiées par MM. De Senarmont, Verdet et L. Fresnel, de faire une curieuse découverte historique.

On sait que récemment, ici en Belgique, M. Solvay a entrepris une nouvelle méthode de préparation de la soude, se basant sur l'insolubilité du bicarbonate sodique; il suffit, en partant directement du chlorure de sodium, de traiter ce dernier par le bicarbonate ammonique; on obtient un précipité de bicarbonate sodique qui, par l'action de la chaleur, perd la moitié de son anhydride carbonique et donne le carbonate.

Or, de certains passages de lettres adressées par M. Léonor Mérimée à son neveu A. Fresnel, il résulte à l'évidence, d'après moi, que le procédé Solvay avait été inventé, cinquante ans auparavant, par le célèbre créateur de l'optique moderne. Trois ans avant de se donner à l'étude de la lumière, cet étonnant génie inventif, auquel toutes les branches paraissent familières, s'occupait de recherches de chimie industrielle. Il résulte des lettres que je vais vous lire que de célèbres chimistes, tels que Vauquelin et Thénard, n'ont guère encouragé l'inventeur et ont laissé tomber dans l'oubli un procédé qui, cinquante ans plus tard, a marqué un réel progrès dans la fabrication de la soude.

J'ajoute qu'il est heureux que Fresnel n'ait pas rencontré des encouragements sur la route qu'il avait d'abord choisie; il est probable que, sans cela, ses admirables travaux sur la double réfraction et sur la polarisation de la lumière n'eussent jamais vu le jour et que nous serions encore à présent dans une ignorance presque complète sur la nature des vibrations qui produisent les phénomènes lumineux.

(1) Extrait des *Annales des mines de Liège*.

La première lettre prouve qu'il s'agit de la fabrication de la soude; dans la deuxième, on voit que Fresnel employait le carbonate d'ammoniaque dans sa préparation; enfin, dans la dernière, on parle de l'emploi du chlorure ammonique, obtenu évidemment par double décomposition pendant la fabrication.

Page 810. Tome II. Paris, 5 août 1811.

Léonor Mérimée à son neveu A. Fresnel.

« Mon bon ami, il ne m'a pas été possible de remettre, aussitôt que je l'ai reçue, la lettre que tu désirais que je communiquasse à M. Vauquelin. Il n'y a que huit jours qu'il l'a entre les mains.

« Il m'a paru flatté de ta confiance en lui, et va répéter tes expériences. Je suis allé le revoir avant-hier. Il n'avait pas encore commencé.

« Je pense, moi indigne, que tu ne t'es pas trompé, et, ce qu'il y a de piquant, c'est qu'un très habile fabricant *de soude*, M. Darcet, a essayé ton moyen (1); mais il n'a pas opéré de même, et son expérience n'a pas réussi. Je n'ai pu lui lire ta première lettre, parce que M. Vauquelin l'avait entre les mains, etc. »

Page 813. 31 octobre 1811.

Le même au même.

« Il est bien vrai, mon ami, que, si je n'avais pas compté sur M. Vauquelin, je t'aurais répondu sur-le-champ, et que notre correspondance n'eût pas langui comme elle a fait depuis trois mois. M. Vauquelin avait les meilleures intentions du monde, mais une expérience commencée en amène une autre, et il n'est pas aisé de trouver le joint propice pour en intercaler une qui n'a point de rapport à celle dont on s'occupe. J'ai été plusieurs fois chez lui. Il a fait une absence de près d'un mois. Je viens de le voir, et je ne rapporte encore que des promesses de vérifier tes expériences et l'opinion où il est qu'elles doivent réussir. Ce qui me donne un peu plus de confiance dans ces nouvelles promesses, c'est qu'il doit charger son élève, M. Chevreul, de la besogne, et que j'irai voir cet élève et le presserai de s'en occuper.

« En attendant, tu pourrais employer tes soirées à répéter un peu plus en grand ton expérience, dans l'intention de déterminer ce que tu perds de *carbonate d'ammoniaque*; ensuite tu rédigerais

(1) Avant d'avoir trouvé sa voie scientifique, Fresnel avait fait quelques excursions dans le domaine de la chimie, et s'était particulièrement occupé des moyens d'extraire économiquement la soude du sel marin. (L. F.)

un mémoire que tu m'enverrais, et, après l'avoir soumis à la censure de M. Vauquelin, nous le ferions imprimer tout vif dans les *Annales de chimie*, et même nous le ferions lire auparavant à l'Institut... »

Page 815. Paris, 20 mars 1812.

Le même au même.

« ... Thénard, à qui j'ai parlé de tes expériences, m'a fait beaucoup d'objections, que j'ai oubliées. Tout ce dont je me souviens seulement, c'est qu'il ne croit pas *que cela soit exécutable en grand*. Mais il n'en est pas moins curieux de lire ton mémoire. « Je verrai, m'a-t-il dit, par l'exposé de ses expériences, comment « il suit ses idées, et, quand même il aurait tenté l'exploitation « d'une mine qu'il faut abandonner, il aura bien employé son « temps s'il a mis de la suite dans la combinaison de ses idées : « alors je lui donnerai des fouilles à faire dans lesquelles il trou- « vera des choses exploitables ».

« Ainsi, mon ami, envoie-moi un mémoire contenant le récit de tes expériences et les raisonnements que tu as faits là-dessus. Je le lui montrerai. S'il est bon, nous le mettrons en évidence; sinon, nous te dirons en quoi il pèche.... »

Page 816. Paris, 14 avril 1812.

Le même au même.

« Mon bon ami, Thénard a fait un petit voyage pour conduire sa mère malade à un habile médecin, et j'ai été obligé d'attendre son retour pour lui remettre ta lettre. Je suis allé le trouver hier, et voici ce qu'il m'a répondu :

« Ton procédé est bon, mais il lui paraît plus dispendieux et plus difficile à exécuter que celui qu'on suit....

« Quoiqu'il ne trouve pas ton procédé aussi économique que celui qu'on a suivi jusqu'à présent, cependant il le trouve susceptible d'être exécuté en grand, surtout dans une fabrique de *muriate d'ammoniaque*. Mais comme l'emploi du muriate d'ammoniaque est très restreint, et que deux ou trois fabriques qui existent en France suffisent aux besoins du commerce, on n'établirait pas exprès de nouvelles fabriques, qui s'encombreraient de produits dont on ne pourrait se défaire.

« Il m'a chargé de te faire des compliments sur ton travail. Il trouve tes idées très bien suivies, et m'a promis de te tailler de la besogne. La première fois que je lui en parlai, je m'expliquai sans

doute mal, et d'ailleurs il était préoccupé du travail qu'il fait en ce moment.... En attendant, je le prierai de me mettre de côté les os qu'il m'a promis de te donner à ronger... »

NOTA. — M. Kupfferschlæger vient de me communiquer les renseignements suivants : M. A. Gautier dit, dans sa chimie de 1888, que le principe du procédé de fabrication de la soude par l'action du bicarbonate ammonique sur le sel marin appartient à MM. Schlœsing et Rolland, qui ont été brevetés en 1854 ; mais que ce procédé a été rendu pratique surtout par MM. Solvay et Hanrez. M. Solvay prit un premier brevet en 1863.

Les lettres qui précèdent montrent que Fresnel, déjà en 1811, avait non seulement trouvé la réaction dont il s'agit, mais essayé l'application industrielle du procédé.

Sur la cryolite et ses succédanés dans la verrerie; R. ZSIGMONDY (*Ding. J.*, t. **271**, p. 36-44 et 80-88). La cryolite est employée dans la verrerie en vue de rendre le verre opaque ou translucide (émail ou opale) ; l'auteur fait un historique complet de cette question, et se demande par quels fluorures on pourrait remplacer la cryolite si ce minéral venait à faire défaut. Il montre que l'opalisation du verre par la cryolite est due exclusivement au fluorure d'aluminium, de telle sorte qu'il suffit, pour remplacer la cryolite, que le verre renferme à la fois un fluorure (spath fluor ou fluorure de sodium) et de l'alumine (argile ou fedspath). Pris à part, ni les fluorures (non alumineux) ni l'alumine ne peuvent opaliser le verre. Cependant, lorsque le verre est plombeux (cristal), il suffit d'introduire un fluorure non alumineux pour le rendre opaque ; cet effet est dû au fluorure de plomb. L'oxyde de zinc agit à la façon de l'oxyde de plomb.

L'auteur décrit ensuite un procédé de fabrication du fluorure de sodium : on fond un mélange de spath-fluor, de sable et de carbonate de potassium. La masse est reprise par l'eau, la solution évaporée et additionnée d'une solution concentrée de carbonate de sodium; il se précipite en fluorure de sodium peu soluble, en même temps qu'il se régénère du carbonate de potassium, lequel rentre dans la fabrication.

En expérimentant ce procédé, l'auteur a eu l'occasion de faire de nombreux dosages en vue d'apprécier la quantité de fluorure de potassium engendré dans l'opération. Cette méthode de dosage de l'acide fluorhydrique total contenu dans une solution est calquée sur le procédé de dosage des terres alcalines ou de l'acide sulfurique dû à M. Knöfler (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **230**, p. 345; *Bull.*,

t. **46**, p. 511). On remplace seulement la liqueur décime de chlorure de baryum par une liqueur décime de chlorure de calcium, et on emploie comme indicateur la phtaléine du phénol seule.

La solution, que nous supposerons renfermer des silicates, carbonates et fluorures alcalins, est portée à l'ébullition et neutralisée par l'acide chlorhydrique, en présence de phtaléine. On ajoute alors 1 centimètre cube de liqueur décime de carbonate de sodium; la solution se recolore en rouge. On verse alors un excès de liqueur décime de chlorure de calcium jusqu'à décoloration complète. A ce moment, les acides fluorhydrique et carbonique sont entièrement précipités à l'état de sels de calcium et la liqueur devient neutre. On dose l'excès de chlorure de calcium restant en solution, suivant la méthode terralcalimétrique de Knöfler, c'est-à-dire qu'on précipite par la liqueur décime de carbonate de sodium jusqu'à recoloration, qu'on filtre et qu'on titre la liqueur par l'acide chlorhydrique décime au moyen de méthyl-orange. La quantité d'acide fluorhydrique est mesurée par la somme des volumes du chlorure de calcium et de l'acide chlorhydrique employés, diminuée du volume total du carbonate de sodium.

L'auteur s'est assuré : 1° que la phtaléine convient bien au dosage acidimétrique de l'acide fluorhydrique; 2° que la présence des silicates alcalins n'influe en rien sur le dosage, la silice se déposant à l'état libre. Si le dépôt de silice devenait gênant mécaniquement, on s'en débarrasserait par filtration sur une gaze. L. B.

Fabrication de l'aluminium.— Nous avons décrit (*Bull.* 3e *série*, t. **1**, p. 321) la fabrication de l'aluminium et du sodium par les procédés Castner. M. W. Anderson (*Journal of Arts*, 1889, p. 378) donne sur cette fabrication les renseignements suivants.

L'usine établie à Oldbury, près de Birmingham, produit 1,5 tonne d'aluminium par semaine.

Pour fabriquer 1,000 kilogrammes d'aluminium il faut :

Sodium	2870	kilogrammes
Chlorure double [$2(NaCl)Al^2Cl^6$]	10200	—
Cryolithe	3700	—
Charbon (brûlé au foyer)	8	tonnes

La fabrication de 2,870 kilogrammes de sodium exige :

Soude caustique	20000	kilogr.
Carbure de fer composé de.. { 5160 kilogr. de goudron.......... 460 — de limaille de fer.... }	3200	—
Creuset en acier	2,5	tonnes
Charbon (brûlé au foyer)	75	—

La préparation des 10,200 kilogrammes de chlorure double exige :

Sel marin........................	3700 kilogrammes
Alumine........................	5000 —
Chlore........................	7000 —
Charbon........................	180 tonnes

Le chlore est préparé par le procédé Weldon et pour obtenir les 7,000 kilogrammes nécessaires, il faut :

Acide chlorhydrique....................	82 tonnes
Carbonate de chaux....................	7 —
Chaux....................	14 —
Bioxyde de manganèse....................	160 kilogrammes

L'acide chlorhydrique nécessaire est fourni par l'usine de produits chimiques de MM. Chance frères et est amené par une conduite spéciale en gutta-percha. Cette fabrique fournit également la soude caustique nécessaire et reprend les résidus de la préparation du sodium.

Le charbon et autres matières premières sont amenés par bateaux et déchargés sur le quai de l'usine.

Le métal obtenu par ce procédé renferme 98 0/0 d'aluminium.

A. et P. B.

Nouvelle méthode pour le traitement des minerais renfermant des sulfures de cuivre ou de zinc; J. PERINO (*Berg. u. Hütt. Zeit.*, t. **48**, p. 47). — Ces minerais, chauffés avec du nitrate ferrique, s'oxydent; il se fait du soufre et des sulfates de cuivre ou de zinc, qu'on extrait par l'eau.

Le nitrate ferrique s'obtient en précipitant une solution de sulfate ferrique par le nitrate de calcium ; le gypse formé trouve son emploi dans l'industrie des papiers peints. Le minerai pulvérisé est chauffé dans un four avec le nitrate ferrique d'abord à 40-60° ; puis on élève progressivement la température jusqu'à 130-180° ; un courant d'air traverse le four et enlève les vapeurs nitreuses qui sont employées soit à régénérer du nitrate de calcium, soit à la fabrication de l'acide sulfurique. Si l'on veut du soufre en nature, on l'extrait de la masse ; dans le cas contraire, on pousse la température en continuant le passage du courant d'air. Il se fait de l'anhydride sulfureux pour les chambres de plomb, et il reste une masse poreuse d'oxyde ferrique, mélangée des sulfates de cuivre ou de zinc.

La méthode peut s'appliquer aux pyrites renfermant soit de la chalcopyrite, etc., soit de la blende; en tout cas, le fer reste insoluble à l'état de sesquioxyde. Dans le cas des pyrites cuivreuses, on traite le sulfate de cuivre par du fer afin de précipiter le cuivre, et le sulfate de fer formé sert à faire du nitrate.

L'auteur décrit des expériences de laboratoire afin de montrer que, lorsqu'on l'applique sur une petite échelle, le procédé est avantageux. L. B.

Le groupement des atomes envisagé comme cause des propriétés physiques des minéraux; KOSMANN (*Berg. u. Hütt. Zeit.*, t. **48**, p. 85 et 97). — Considérations spéculatives et exemples à l'appui des propositions suivantes :

1° L'accroissement d'énergie calorifique marche parallèlement avec celui de la chaleur spécifique;

2° L'accroissement d'énergie calorifique correspond à une diminution de densité;

3° L'augmentation de la chaleur spécifique s'accompagne d'une diminution du nombre des atomes de la molécule et la valence de cette dernière diminue; aussi, dans les combinaisons de valence plus élevée, par suite de l'accroissement d'énergie calorifique, les atomes se disposent en relation plus intime, de telle sorte qu'il en résulte des groupes de volume plus grand et de moindre valence;

4° La dureté des corps n'est pas une fonction de leur densité;

5° De deux combinaisons de composition chimique identique ou analogue, la plus dure est celle qui possède le plus d'énergie calorifique;

6° La dilatabilité des métaux, due à la mobilité relative des atomes, varie, lorsqu'on accroît le poids moléculaire ou la densité, en raison inverse de l'énergie calorifique et doit être considérée comme une fonction du poids moléculaire en relation avec la valence;

7° Un corps à l'état solide doit être moins dense qu'à l'état liquide;

8° Lorsque l'énergie calorifique s'accroît, il se fait dans la molécule cristalline un arrangement polaire des atomes tel que le degré de symétrie du système tend à diminuer. L. B.

Sur la détermination de la valeur calorifique des charbons; F. SCHWACKHÖFER (*Berg. u. Hütt. Zeit.* t. **48**, p. 4). — L'auteur mesure la valeur calorifique des charbons en déterminant la chaleur de combustion de ceux-ci dans

l'oxygène : cette méthode est la seule exacte. Il se sert d'un calorimètre de Berthelot légèrement modifié. Voir les détails et la figure dans le mémoire original. L. B.

Sur le bleu égyptien ou vestorien; F. FOUQUÉ (*C. R.*, t. **108**, p. 325). — Cette matière colorante était connue des Romains et très employée pour les fresques et mosaïques. Vitruve en fait connaître la préparation qui consistait à calciner jusqu'à commencement de fusion un mélange de sable (qui devait être calcarifère), de natron et de limaille de cuivre. Cette fabrication fut abandonnée lors de l'invasion des Barbares, et ce n'est qu'au commencement de ce siècle que des études chimiques furent faites à son sujet par Chaptal, Darcet et H. Davy (*Ann. chim.*, 1809, 1810 et 1815). Plus tard, Girardin (*Journ. pharm.*, 1846, t. **10**, p. 320) et M. de Fontenay (*Ann. chim, phys.*, 1874, p. 193) réussirent à reproduire des échantillons de bleu égyptien; tout récemment, M. Em. Bertrand (*Bull. Soc. min.*, t. **4**, p. 84) fit voir que cette substance n'est pas amorphe à la façon du smalt ou de l'outremer, mais cristallisée. C'était donc une espèce chimique bien définie ; mais on n'en connaissait pas la véritable composition, ni les conditions les plus convenables pour sa production. L'auteur a réussi à combler ces lacunes en préparant le corps à l'état de pureté.

Il suffit de calciner au rouge vif un mélange intime de silice, de chaux et d'oxyde cuivrique, en ajoutant, ce qui est bon, mais non indispensable, un peu d'un sel alcalin.

Voici, par exemple, un dosage qui donne d'excellents résultats : quartz finement pulvérisé, 30 grammes ; oxyde cuivrique, 20 grammes; carbonate de calcium, 14 grammes; sulfate de potassium 5 grammes. On chauffe pendant vingt-quatre heures de manière à fritter fortement la masse, sans arriver à la fusion complète ; on a ainsi une scorie noirâtre intimement pénétrée de paillettes cristallines bleues. On pulvérise à l'état de sable fin, on fait digérer dans l'acide chlorhydrique pour enlever les oxydes libres ; il ne reste plus qu'un mélange de bleu et de quartz. Pour éliminer celui-ci, l'auteur se servait d'un liquide de forte densité.

La substance est entièrement constituée par des lamelles quadratiques aplaties suivant la base et atteignant jusqu'à 2 millimètres; elles sont d'un beau bleu d'azur. En lumière polarisée, elles se montrent uniaxes négatives et très dichroïques. Leur densité est 3,04.

Les acides n'ont aucune action sur la matière bleue, sauf

l'acide fluorhydrique; ni l'acide sulfhydrique ni les sulfures alcalins ne la noircissent. Elle fond au-dessus du rouge vif en se détruisant.

L'analyse montre que la substance cristallisée bleue est constituée par un *silicate calcico-cuivrique* $CaO,CuO,4SiO^2$, dérivant de l'*acide tétrasilicique* $H^2O,2SiO^2$ ou $H^2Si^2O^5$, caractérisé par les rapports d'oxygène 1 : 4.

L'auteur s'est assuré qu'on peut, dans ce produit, remplacer le calcium par du baryum ou du strontium; on recueille ainsi des substances isomorphes, d'un aspect et de propriétés identiques. Mais on ne peut remplacer le calcium par le magnésium, non plus que le cuivre par aucun autre élément.

L'industrie pourra sans doute approprier les fours à outremer, en vue de la fabrication de la substance qui vient d'être décrite; sa résistance absolue aux acides et aux agents atmosphériques, sa couleur bleue s'avivant à la lumière artificielle, permettent de l'espérer. Toute la difficulté réside dans le réglage de la température de calcination. L. B.

Fabrication des nitrites; J.-V. ESOP (*J. für angewandte Chemie*, 1889, p. 286). — Le nitrite de sodium est aujourd'hui employé en grande quantité pour la fabrication de matières colorantes artificielles. Tous les procédés de fabrication de ce sel reposent sur la réduction de l'azotate de sodium. La matière première employée est le nitrate de sodium raffiné à 95-96 0/0.

Très souvent on a recours au plomb pour produire la réduction. Le plomb doit être autant que possible exempt de zinc et d'antimoine, et pour cet usage il est coulé en feuilles minces La réaction s'effectue d'après l'équation suivante :

$$AzO^3Na + Pb = AzO^2Na + PbO.$$

soit 243 parties de plomb pour 100 parties de nitrate; dans la pratique, on emploie toujours un excès de métal, 250 parties environ pour 100 parties de nitrate.

On fond le nitrate dans des chaudières plates en fonte munies d'agitateurs, et on y ajoute le plomb par petites portions. Les feuilles de plomb fondent et le métal s'oxyde en donnant de la litharge. On ajoute ainsi tout le plomb nécessaire, puis on maintient pendant trois quarts d'heure la masse en fusion, en agitant constamment. L'opération dure trois heures et demie, et le produit de la réaction doit contenir environ 90 0/0 de nitrite de sodium. On enlève alors la masse saline en fusion au moyen de grandes cuillères et on la

verse dans une chaudière munie d'un agitateur et contenant de l'eau ou une solution étendue de nitrite provenant d'opérations antérieures.

On fait ainsi une solution du produit marquant 36° à 38° B. La solution étant légèrement alcaline, on la sature par de l'acide nitrique étendu, de densité 1,029. La litharge reste au fond des bacs; on décante la liqueur qu'on concentre à 42-43° B. On laisse reposer quelques heures, puis on décante la solution claire dans des cristallisoirs en bois doublé de plomb. Après vingt-quatre heures, il s'est formé une abondante cristallisation. Les eaux-mères concentrées fournissent de nouveaux dépôts, mais moins purs, comme le montre le tableau suivant :

1re cristallisation	95.0 à 95.5 0/0	de nitrite de sodium
2e —	94.8 à 95.0	—
3e —	94.2 à 94.5	—
4e —	94.0 à 94.2	—

Les cristaux sont un peu humides; si on les sèche à 60°, on arrive à une teneur de 96° en nitrite. Pour obtenir des sels plus purs, il faut partir d'un nitrate plus pur, ayant subi plusieurs raffinages, ou encore purifier le nitrite produit par une série de cristallisations.

Le travail des eaux-mères présente quelques difficultés. Lorsque les sels déposés sont inférieurs à 94 0/0 de nitrite, on concentre les eaux-mères dans une nouvelle chaudière, ce qui fournit des cristaux à 86-92 0/0. Une nouvelle concentration en fournit de 50 à 75 0/0. Tous ces dépôts sont purifiés par des cristallisations méthodiques.

Les sels en dissolution dans les dernières eaux-mères ont la composition suivante :

	I.	II.	III.
Soude....................	10,89	11,84	10,32
Carbonate de sodium..........	22,00	17,65	15,47
Nitrite de sodium..............	20,52	22,00	22,25
Nitrate de sodium..............	16,23	19,07	20,36
Chlorure de sodium............	6,05	8,24	8,78
Sulfate de sodium..............	17,39	15,54	16,32
Insoluble....................	7,23	6,96	7,05
	101,31	101,40	100,55

En hiver, elles laissent déposer la majeure partie du sulfate de

sodium qu'elles renferment, et le reste, riche en nitrite et nitrate, rentre dans le travail, c'est-à-dire qu'on le traite par le plomb avec une nouvelle quantité de nitrate de sodium.

La litharge, résidu de cette opération, lavée et séchée, contient 96-98 0/0 d'oxyde de plomb. On la réduit quelquefois à l'état de plomb métallique. Pour cela, 800 kilogrammes de litharge exigent 55 à 65 kilogrammes de charbon de bois grossièrement pulvérisé, et la perte en plomb est de 4 à 5 0/0. Il est plus avantageux d'employer toujours du plomb neuf et d'utiliser la litharge pour la préparation des sels de plomb, tels que le minium, le nitrate de plomb, l'acétate de plomb, le bioxyde de plomb et la céruse.

Pour le dosage du nitrite, l'auteur emploie le permanganate de potassium, en présence d'acide sulfurique, qui agit sur le nitrite d'après l'équation suivante :

$$5AzO^2Na + 3H^2O + 2MnO^4K = SO^4K^2 + 5AzO^3Na + 2MnSO^4 + 3H^2O.$$

La liqueur de permanganate est à 9gr,159 de permanganate de potassium par litre, de sorte que 1 centimètre cube correspond à 0gr,01 de nitrite de sodium. Le titrage se fait à froid. Ce mode de dosage est très rapide et donne de bons résultats. A. et P. B.

Dosage du soufre dans les cendres de pyrite ; G. LUNGE (*Zeit. für angewandte Chemie*, 1889, p. 239). — L'auteur présente les résultats d'une étude comparative qu'il a faite des différents procédés employés pour le dosage du soufre dans les pyrites et minerais sulfurés.

Pour doser le soufre dans les pyrites, on attaque généralement le produit par l'eau régale et on précipite l'acide sulfurique formé à l'état de sulfate de baryum.

Un des premiers procédés employés pour le dosage du soufre dans les minerais sulfurés est celui indiqué par Pelouze et qui consiste à chauffer la matière avec une quantité pesée de carbonate de soude pur et du chlorate de potasse ; la réaction terminée, on détermine par un titrage alcalimétrique la quantité de carbonate de soude non transformée en sulfate. Pelouze avait appliqué cette méthode au dosage du soufre dans les pyrites, mais, dans ce cas, il fallait ajouter au mélange du chlorure de sodium pour modérer la réaction. Cette méthode est défectueuse à cause des pertes que l'on observe toujours au moment de la déflagration.

Depuis lors on a indiqué beaucoup d'autres procédés. L'auteur décrit ceux proposés par Kolb et Watson.

Kolb (*J. pharm. chem.*, t. 4, p. 10401) chauffe au rouge pendant quinze minutes environ 5 à 10 grammes de l'échantillon avec 50 grammes d'oxyde de cuivre et 5 grammes de carbonate de sodium. La masse est reprise par l'eau et on détermine par un titrage alcalimétrique le carbonate de sodium restant. Ce procédé est long, car on se trouve en présence d'une grande quantité d'oxyde de cuivre et d'oxyde de fer qu'il faut laver ; de plus, il est coûteux, car chaque essai nécessite 50 grammes d'oxyde de cuivre.

Le procédé de Watson (*J. Soc. ch. Industry*, 1888, p. 305) consiste à chauffer dans un creuset 2 à 3 grammes de l'échantillon intimement mélangé avec 1 à 2 grammes de bicarbonate de sodium d'une alcalinité connue.

Au début on chauffe modérément, puis on élève la température jusqu'au rouge, où on la maintient pendant un quart d'heure environ.

Dans ces conditions, sous l'influence de l'oxygène de l'air, le soufre de la pyrite passe à l'état de sulfate alcalin :

$$2FeS^2 + 15O + 4CO^3Na^2 = Fe^2O^3 + 4SO^4Na^2 + 4CO^2.$$

La masse fondue est ensuite reprise par l'eau ; on filtre et on détermine l'alcalinité de la solution.

Dans ce procédé on n'a pas de projection de matière ; le dégagement d'acide carbonique qu'on observe pendant la fusion brasse la masse qui se boursoufle et devient très poreuse, ce qui facilite l'action de l'oxygène. En outre, le lavage du produit se fait, dans ce cas, très rapidement.

L'auteur compare ensuite les résultats obtenus par ces différents procédés sur des échantillons déterminés.

Le tableau suivant donne la teneur en soufre d'une cendre de pyrite :

Par l'eau régale.	Fusion avec nitrate et CO^3Na^2.	Procédé de Pelouze.	Procédé de Kolb.	Procédé de Watson.
4,69	4,80	3,37	3,36	4,50
4,65	4,72	3 66	3,25	4,51

L'auteur en conclut que de toutes les méthodes proposées, c'est celle de Watson qui est la plus rapide et la plus exacte.

A. et P. B.

Perfectionnement au procédé d'extraction du soufre de l'hydrogène sulfuré; E. W. PARNELL et **J. SIMPSON** (*Engl. pat.*, n° 4648, 27 mars 1888, et n° 6175, 26 avril 1888). Lorsqu'on brûle de l'hydrogène sulfuré avec une quantité limitée d'air dans une chambre en maçonnerie, de façon à produire la réaction $H^2S + O = H^2O + S$, on trouve que la quantité de soufre ainsi obtenue est toujours inférieure à celle indiquée par la théorie; la perte est due d'une part à ce qu'une portion de l'hydrogène sulfuré échappe à la combustion, d'autre part à la formation d'acide sulfureux et d'acides de la série thionique que l'on retrouve en dissolution dans l'eau condensée avec le soufre dans les chambres de condensation.

Si l'on fait passer du gaz hydrogène sulfuré dans une solution aqueuse d'acide sulfureux, les deux gaz réagissent l'un sur l'autre principalement d'après l'équation :

$$SO^2 + 2H^2S = 2H^2O + 3S,$$

mais on observe toujours en même temps la formation d'acides thioniques, ce qui diminue le rendement en soufre.

Le soufre formé n'est pas précipité, à proprement parler; la majeure partie reste en suspension dans le liquide, contenant en dissolution les acides thioniques formés en même temps, qu'il rend laiteux.

Si l'on neutralise ces liquides par du sulfure de calcium, le soufre se précipite.

Les solutions de thionates, neutralisées précédemment, chauffées sous pression, sont décomposées en donnant du soufre et un dégagement d'acide sulfureux.

Les solutions d'acides thioniques sont décomposées par l'hydrogène sulfuré avec dépôt de soufre (Brevet 6175). Telles sont les réactions que l'auteur utilise pour extraire le soufre de l'hydrogène sulfuré.

L'hydrogène sulfuré est brûlé avec une quantité limitée d'air, et les gaz de la combustion sont conduits dans une chambre de condensation où il se dépose du soufre et de l'eau contenant en dissolution des acides polythioniques. Les gaz qui se dégagent de cette chambre et qui peuvent encore renfermer de l'hydrogène sulfuré sont lavés dans un scrubber avec une solution aqueuse d'acide sulfureux, ce qui donne encore du soufre et une certaine quantité d'acides thioniques. Le liquide ainsi obtenu est abandonné au repos et on décante la liqueur qui est renvoyée au scrubber. Les liquides boueux renfermant le soufre obtenu dans ces opérations sont

additionnés d'une solution de sulfure alcalin, jusqu'à réaction alcaline. La masse ainsi obtenue est chauffée sous pression ; le soufre se sépare, en même temps que de l'acide sulfureux ou de l'hydrogène sulfuré, suivant les circonstances. Les gaz qui se dégagent rentrent du reste dans les opérations. A. et P. B.

Sur la créoline; Th. WEYL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 138). — On ne sait que peu de chose sur la composition chimique de la créoline, dont l'usage comme antiseptique est actuellement de plus en plus répandu.

L'auteur a étudié deux produits qu'on trouve dans le commerce sous les noms de *créoline Artmann* et de *créoline Pearson*. Il leur a trouvé la composition centésimale suivante :

	Créoline Artmann.	Créoline Pearson.
Hydrocarbures	84.9	56.9
Phenols	3.4	22.6
Acides	1.5	0.4
Sodium	0.8	2.4

Il n'y a pas, dans ces produits, de quantités notables d'acide phénique ou de nitrobenzine ; les phénols y sont à l'état de combinaison sodée ; les deux composés renferment les portions du goudron qui bouillent vers 210-380°, c'est-à-dire les carbures et les phénols des huiles lourdes et de l'huile d'anthracène. A. FB.

Densités des paraffines à différentes températures; I. REDVOOD (*Soc. chem. Ind.*, t. **8**, p. 162). — Lorsqu'on prend la densité des paraffines solubles ou en fusion à des températures différentes, on observe quelques particularités qu'il est intéressant de signaler.

M. A.-H. Allen a indiqué (*Soc. chem. Ind.*, 1886, p 67) que la densité d'une paraffine étant de 0,7805 à 60° n'était plus que de 0,753 à 89°, mais il ne mentionne pas le point de fusion du produit sur lequel il a opéré. En outre, dans la seconde édition de son livre *Commercial Organic Analysis* (t. **2**, p. 411), il donne un tableau indiquant la densité et le point de fusion de quelques paraffines à l'état solide et à l'état liquide.

L'auteur a fait une série de déterminations à différentes températures sur des paraffines américaines raffinées, d'un point de fusion connu, dont on trouvera le résultat dans le tableau ci-joint.

Pour prendre la densité des paraffines en fusion, il détermine

le poids d'un litre du produit, en maintenant pendant le remplissage et quelque temps après le flacon dans une cuve remplie d'eau à la température voulue.

Pour les paraffines solides, il place un morceau du produit dans des mélanges d'alcool et d'eau fait dans des proportions convenables jusqu'à ce que le fragment reste en équilibre dans tous les points du liquide. Il prend alors la densité du liquide par la méthode du flacon.

Densité des paraffines fondues.

TEMPÉRATURES.	POINTS DE FUSION.					
	42°,2.	45°,5.	49°,1.	50°,1.	50°,5.	53°,5.	56°,2.
71°1	770,69	771,93	773,91	770,79	770,23	775,73	777,23
68,3	771,19	773,30	775,31	771,49	771,63	776,53	778,53
65,5	773,09	774,73	776,57	773,19	772,83	773,03	780,03
62,8	775,09	776,20	777,77	775,19	774,63	779,73	781,53
60,0	776,79	777,63	778,47	776,80	776,33	781,33	783,33
57,2	778,99	779,53	781,47	778,69	778,43	783,03	»
54,5	780,49	781,13	782,67	780,29	779,73	»	»
51,7	781,99	783,43	784,41	»	»	»	»
48,9	783,59	784,73	»	»	»	»	»
46,1	785,29	»	»	»	»	»	»

Densité des paraffines solides.

TEMPÉRATURE.	POINTS DE FUSION.					
	41°,1.	44°.	49°,1.	50°,1.	52°.	55°.
15°5	875,25	882,30	898,95	901,05	903,50	908,65

Ces résultats montrent que les variations dans la densité des paraffines avec la température ne sont pas régulières ; pour les paraffines fusibles à 42°,2, 49°,1 et 50°,5, le coefficient de dilatation est maximum entre 57°,2 et 60°, tandis que pour les paraffines fusibles à 45°,5 et 50°,1, il est maximum, pour l'une entre 51°,7 et 54°,5 et pour l'autre entre 62°,8 et 65°,5.

La densité des paraffines à l'état solide va en augmentant avec le point de fusion. Les paraffines fusibles à 50°,1 et 50°,5 présentent la particularité suivante : à l'état liquide elles ont une

densité plus faible que les paraffines ayant un point de fusion plus bas. A. et P. B.

Emploi de l'argile pour le blanchiment des paraffines; VERHRIGS (*Dingler's Journ.* t. **270**, p. 182-186). — L'argile sèche, en poudre fine, est douée d'un pouvoir décolorant beaucoup plus puissant que le charbon de cyanure que l'on emploie généralement pour décolorer les paraffines.

L'argile qui doit servir à cet usage doit être aussi blanche que possible, et son action est d'autant plus énergique qu'elle a été séchée à une plus haute température. On la chauffe dans une chaudière en fonte émaillée, à la température de 300-400° pendant une demi-heure, et on l'introduit encore chaude, vers 300°, dans la paraffine préalablement desséchée. Ainsi employée, l'argile possède un pouvoir décolorant 36 fois plus considérable que celui des divers produits utilisés jusqu'à présent. Il faut 1 à 1 1/2 d'argile ainsi préparée pour 100 de paraffine.

L'argile étant beaucoup plus lourde se rassemble rapidement au fond des bacs, ce qui facilite la filtration. Elle a, en outre, sur les autres produits l'avantage de retenir peu de paraffine, 5 0/0 environ qu'on peut, du reste, facilement extraire par l'emploi de dissolvants appropriés ou par distillation.

L'argile ainsi préparée coûte environ 3 fr. 20 les 100 kilogrammes, tandis que les autres agents décolorants atteignent le prix de 15-17 fr. 50 les 100 kilogrammes. Depuis quelques mois, ce procédé est appliqué avec succès dans deux fabriques pour le blanchiment de la paraffine et de la cérésine. On obtient de moins bons résultats avec la stéarine. A. et P. B.

Présence du picène dans les résidus de la fabrication des paraffines; E. von BOYEN (*Chem. Zeit.*, t. **13**, p. 29, 30 et 64). — On a observé, dans quelques usines de Saxe et de Thuringe, pendant la distillation des dernières portions des huiles minérales, la formation d'un hydrocarbure qui mérite d'être signalé, car sa présence dans les paraffines présente de graves inconvénients. Voici comment on peut le séparer.

Les résidus encore fluides de plusieurs cornues, après avoir été soumis à un traitement à l'acide sulfurique et à la soude, sont réunis dans un même appareil et distillés de nouveau. Le produit obtenu est travaillé à la façon ordinaire pour en extraire la paraffine. Celle-ci, amenée à fusion, laisse déposer un produit solide

verdâtre, qui est la matière première d'où on retire cet hydrocarbure. On la soumet à une nouvelle distillation, et le produit distillé, maintenu en fusion vers 70°, est filtré à chaud ; on recueille ainsi sur le filtre un produit solide jaune verdâtre, qui est purifié par une série de cristallisations dans l'huile lourde de pétrole.

C'est alors un produit jaune fusible à 317°, qui possède la plupart des propriétés du picène (*Burg D. chem. G.*, 1880, p. 1834).

Le picène de Burg n'a pas cependant cette couleur jaune; il se présente sous forme de lamelles incolores à fluorescence bleuâtre, fusibles à 337°.

100 parties de paraffine dissolvent seulement 0,84 de picène à 65°, mais à une température plus élevée les deux produits se mélangent en toutes proportions. Il colore en jaune les substances avec lesquelles il est mélangé et 0,8 0/0 donne à la paraffine une couleur jaune-serin. On enlève à la paraffine cette teinte jaune, qui la déprécie, par une filtration à la température de 70° environ, suivie d'un traitement par 2 à 3 0/0 d'acide sulfurique fumant.

A la suite d'une série d'observations, l'auteur est amené à conclure que le picène ne se forme que vers la fin de la distillation des dernières huiles brutes à paraffine ; elles en fournissent environ 5 0/0. A. et P. B.

Fabrication des huiles de paraffine; R. STEUART (*Soc. chem. Ind.*, t. **8**, p. 100 à 111). — On employait autrefois en Écosse, pour la fabrication des paraffines, industrie qui a pris dans ce pays un grand développement, les goudrons obtenus dans la distillation du Boghead. Depuis un certain nombre d'années, on emploie pour cela les schistes bitumineux, qui sont très abondants dans le pays.

La « Broxburn Oil Company » possède à Broxburn une usine très importante pour le traitement de ces schistes, et l'auteur en donne une description très détaillée. Le travail de ces schistes fournit : des huiles volatiles, des huiles à brûler, des huiles de graissage, des paraffines molles et solides, du coke et du sulfate d'ammoniaque. L'usine de Broxburn exploite plusieurs gisements de schiste dont le traitement rend plus ou moins d'huile à paraffine et d'ammoniaque, et principalement la veine de Broxburn, sur laquelle est installée l'usine.

A l'analyse élémentaire, ces schistes donnent : carbone 20 0/0, hydrogène 3 0/0, azote 0,7 0/0, soufre 1,5 0/0. Ils ne cèdent rien à l'éther; les paraffines ne s'y trouvent donc pas toutes formées et

ne prennent naissance que dans la décomposition pyrogénée du produit. Les schistes grossièrement broyés sont soumis à la distillation sèche dans des appareils appropriés.

On distille par jour à Broxburn environ 1,000 tonnes de schiste qui fournissent :

Produits volatils....	Huile brute....................	12	24 %
	Eaux ammoniacales..............	8	
	Gaz............................	4	
Produits fixes......	Matières combustibles..........	9	76 %
	Matières minérales.............	67	
			100 %

La température à laquelle il convient d'opérer est le rouge sombre; c'est celle à laquelle on obtient les plus beaux produits et le rendement le plus avantageux en carbures solides. La distillation se fait dans des cornues en fonte, du système Henderson, placées verticalement au nombre de 4 dans un même four; l'usine de Broxburn possède 784 cornues. L'opération dure seize heures, et lorsque elle est terminée, le coke qui reste dans la cornue et qui contient encore 12 0/0 de matières combustibles est vidé sur la grille du foyer où il est utilisé comme combustible. Dans chaque four, on vide une cornue toutes les quatre heures, et le foyer est ainsi suffisamment alimenté; de cette façon, il ne faut du charbon que pour la mise en marche.

On lance dans la cornue pendant tout le temps de la distillation un courant de vapeur d'eau surchauffée qui entraîne les produits volatils de façon à éviter leur décomposition par l'action prolongée de la chaleur. Les produits volatils passent directement de la cornue dans les condenseurs, formés par une série de tubes en fer disposés verticalement et simplement refroidis par l'air ambiant. Les huiles brutes, mélangées d'eaux ammoniacales, sont amenées dans un bac appelé séparateur, où elles sont classées suivant leur densité. Les gaz non condensables sont envoyés dans des colonnes à coke où ils se débarrassent des dernières traces d'ammoniaque. On a fait diverses tentatives dans le but d'obtenir un rendement plus grand en ammoniaque et des huiles brutes plus pures. On ne retire en effet sous forme d'ammoniaque que le quart environ de l'azote contenu dans le schiste (Beilby, *Soc. chem. Ind.*, t. 3, p. 216). Le reste est retenu par le coke.

On a proposé pour cela de distiller le schiste additionné de chaux, de faire passer un courant d'hydrogène (Tervet, *Soc. chem. Ind.*, t. 3, p. 445) ou d'air (Beilby, *Soc. chem. Ind.*, t. 3, p. 220) dans

les cornues à la fin de la distillation; mais ces divers essais ne paraissent pas avoir donné de bons résultats. On obtient en moyenne par tonne de schiste 135 litres d'huiles brutes, 300 litres d'eaux ammoniacales et environ 60 mètres cubes de gaz combustibles. Ces gaz sont utilisés pour l'éclairage de l'usine, et le reste est brulé dans les foyers des cornues et des générateurs.

Les eaux ammoniacales marquent 2°,5 Tw; elles renferment surtout du carbonate d'ammoniaque, un peu de sulfate, de sulfure, d'hyposulfite, mais pas de cyanure et de sulfocyanure d'ammonium. Elles sont traitées pour la fabrication du sulfate d'ammoniaque dans des colonnes à plateaux d'où elles sortent complètement épuisées. Les vapeurs alcalines sont reçues dans de l'acide sulfurique faible provenant de l'épuration des huiles et dont on a séparé préalablement le goudron. La solution de sulfate d'ammoniaque est concentrée et fournit un produit plus ou moins coloré, ce qui est dû aux impuretés que renfermait l'acide employé.

Les huiles brutes sont raffinées et pour cela soumises successivement aux opérations suivantes : 1° une série de distillations fractionnées ; 2° l'épuration chimique ; 3° le refroidissement, la cristallisation et la pression des huiles lourdes à paraffine. La distillation se fait dans des appareils à fonctionnement continu qui sont disposés en batterie et qui communiquent les uns avec les autres par une tuyauterie spéciale. On sépare dans le premier appareil les huiles ayant une densité inférieure à 0,753 ; le résidu de cet appareil passe dans un second où l'on distille de façon à séparer les huiles d'une densité inférieure à 0,835, puis dans un troisième où on distille des huiles dont la densité va jusqu'à 0,860. Le résidu passe de là dans une quatrième cornue où l'on pousse la distillation jusqu'à ses dernières limites.

Pendant toute la durée de l'opération, on lance un courant de vapeur d'eau dans les appareils. Ce mode de rectification présente de grands avantages sur l'ancien procédé, où la distillation se faisait jusqu'au bout dans le même appareil. On obtient ainsi des produits beaucoup plus beaux.

Les différents produits de ce fractionnement, avant d'être livrés au commerce, sont soumis à un traitement chimique suivi d'une distillation.

L'épuration chimique comprend un traitement à l'acide sulfurique, puis un traitement à la soude caustique.

L'huile est amenée dans un bac en fonte et agitée pendant une heure, par un courant d'air ou autrement, avec de l'acide sulfurique concentré (3 0/0 environ du volume de l'huile) à une tempé-

rature ne dépassant pas 16 à 37°,5. On décante l'acide qui s'est chargé de matières goudronneuses. On agite ensuite de même l'huile avec de la soude caustique à 60° Tw(D = 1,300) et on termine par un lavage à l'eau.

Les produits qu'on enlève par l'acide sulfurique et la soude ont été peu étudiés. On a séparé cependant de la solution sulfurique des bases appartenant à la série de la leucoline et de la picoline. Certains produits enlevés par la soude paraissent appartenir à la classe des phénols.

On n'arrive pas à séparer directement les carbures solides par refroidissement de l'huile brute. Les paraffines y existent en effet en partie sous forme incristallisable, et en partie sous forme de composés qui ne donnent de la paraffine que par une distillation sèche. Si on dose, en effet, la paraffine contenue dans l'huile brute par la méthode d'Engler et Bœhem, on trouve qu'elle en renferme environ 8 0/0, tandis que dans le travail industriel on arrive à en retirer jusqu'à 12 0/0. Zaloziecki a montré que les composés oxygénés contenus dans les pétroles se transforment par la distillation sèche en paraffine, et il en est probablement de même pour les huiles brutes de schistes.

Les huiles lourdes provenant de la deuxième distillation sont refroidies, puis soumises à la pression; les eaux-mères sont redistillées, le produit refroidi et la partie solide séparée par pression. Pour refroidir suffisamment la masse, on a recours à l'emploi de machines frigorifiques; on abaisse progressivement la température en agitant constamment dans le bac. La masse pâteuse est lancée dans des filtres-presses, et les tourteaux sont ensuite soumis à l'action de la presse hydraulique. On obtient ainsi les paraffines brutes qu'on épure. Cette épuration comprend un traitement par l'acide sulfurique comme précédemment, puis un traitement par le naphte.

Pour cela, on fond la paraffine et on y ajoute 25 à 30 0/0 de naphte; on coule le mélange dans des moules où on le laisse refroidir et on soumet les gâteaux à la pression. Le naphte s'écoule en entraînant l'huile et les matières colorantes. On traite une seconde fois par l'huile de naphte si c'est nécessaire. On débarrasse la paraffine des dernières traces de naphte par un courant de vapeur; on la filtre sur du charbon de cyanure et on la coule en pains. L'usine de Broxburn peut produire par jour 14 à 15 tonnes de paraffines.

On trouvera dans le mémoire de l'auteur les croquis des différents appareils employés dans l'usine de Broxburn.

Il y a en Ecosse quatorze établissements où l'on fabrique ces huiles de paraffine ; ils traitent environ 2,000,000 de tonnes de schiste par an et occupent 10,000 ouvriers. A. et P. B.

Sur la décomposition des corps gras sous l'influence de la Chaleur et de la pression; C. ENGLER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 592). — L'auteur continuant ses travaux antérieurs (*ibid.*, t. **21**, p. 1816; *Bull.*, [3], t. **1**er, p. 74), étudie comparativement les produits de la distillation sèche des corps gras, soit à la pression ordinaire, soit en vase clos. En ce qui concerne les gaz engendrés, la pression augmente la proportion du méthane, diminue un peu celle de l'oxyde de carbone, plus celle de l'anhydride carbonique, et plus fortement encore celle des carbures éthyléniques. Le changement dans la composition des gaz tient en partie à ce que ceux-ci se dissolvent plus ou moins abondamment dans le liquide distillé, sous l'influence de la pression qui atteignait 25 atmosphères. La température de distillation, mesurée au thermomètre à air, s'élevait à 360-425°.

Mais c'est surtout, ainsi qu'on l'a dit dans le premier mémoire, sur les produits liquides de distillation que la pression exerce une influence marquée. Dans le vide, les matières grasses distillent à peu près sans altération ; à la température ordinaire, une partie distille, l'autre fournit des produits de décomposition comme l'acroléine ; enfin, sous pression, il s'engendre principalement des carbures paraffiniques, l'oxygène passant à l'état d'eau, d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone. Si l'on a soin de redistiller deux ou trois fois sous pression, on arrive à une paraffinisation à peu près complète (90 0/0 du rendement théorique).

Voici, par exemple, les résultats de la distillation d'une huile de poisson et d'une oléine (trioléine pure synthétique) pour cent parties de matière :

	Huile de poisson.	Oléine.
Gaz	8.9	10.0
Liquide ayant passé à la distillation sous pression	63.0	69.8
Liquide obtenu en distillant à l'air libre le résidu de la distillation précédente	16.5	14.1
Résidu final (coke et brai)	11.6	6.1

Il est à remarquer que, dès la première distillation, la paraffinisation est déjà très avancée.

Produits de la distillation sous pression de l'huile de poisson. — Outre les hydrocarbures déjà mentionnés, pentane, hexane et heptane normaux, M. Seidner a isolé les suivants :

	Point d'ébullition.	Densité (vers 20°).
Hexane secondaire (diisopropyle)......	57-59°	0,668
Heptane secondaire (éthyle-isoamyle) ..	88-91°	0,692
Octane normal........................	123-125°	0,704
Octane secondaire (diisobutyle)........	107-109°	0,702
Nonane normal........................	148-151°	0,729

La portion 140-300° de liquide ayant passé à la distillation sous pression constitue un pétrole de densité 0,802, doué d'un grand pouvoir éclairant.

Produits de la distillation de l'oléine. — L'auteur a opéré sur 5 kilogrammes d'oléine pure préparée par synthèse ; la pression dans l'autoclave atteignait 10 atmosphères. Du premier coup, on obtint une huile brun-noirâtre, très fluorescente, de densité 0,780; cette huile ne renfermait que 2,5 0/0 de matières saponifiables, et de notables fractions de carbures non saturées. Après lavage à l'eau, à la soude et à l'acide sulfurique fumant, on distille le résidu et on obtient de l'hexane et de l'heptane normaux. L. B.

Expériences sur la rancidité des graisses; Max. GRÖGER (*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1889, p. 62).— On sait que les matières grasses, abandonnées au contact de l'air, rancissent, c'est-à-dire prennent une odeur et une saveur particulières, désagréables, dues surtout à la formation d'acides gras fixes et volatils.

Quelles sont les causes de ce phénomène?

L'air est-il le seul élément qui intervienne? les impuretés de la graisse jouent-elles un rôle dans cette transformation? les acides gras libres formés proviennent-ils seulement de la décomposition des éthers neutres? les acides qui prennent naissance par fixation d'oxygène ont-ils le même nombre ou un nombre différent d'atomes de carbone? l'eau agit-elle sur la matière grasse comme agent de saponification? A un moment donné y a-t-il de la glycérine mise en liberté?

On n'est pas complètement fixé sur ces différents points.

L'auteur a fait à ce sujet les expériences suivantes. Six graisses d'origine différente furent d'abord lavées à l'eau bouillante, séchées et filtrées. Une portion fut alors placée dans de petits flacons de 50cc bouchés hermétiquement. Une seconde portion fut émul-

sionnée avec 4 0/0 d'une solution concentrée d'albumine et placée de même dans des flacons bien bouchés. Une troisième partie fut fondue, filtrée et coulée sur des feuilles de papier séchées (le papier avait d'abord été lavé à l'eau, puis épuisé à l'éther). Ces feuilles de papier furent placées dans un vase disposé de façon à ce que l'air pût circuler facilement entre elles. On fit de même avec des feuilles de papier qui avaient été plongées préalablement dans une solution d'albumine et séchees. Le tout fut conservé ainsi pendant quatre ans.

Au bout de ce temps, l'auteur dosa la quantité d'acides gras libres que contenaient les échantillons.

Pour les graisses renfermées dans des flacons, le dosage ne présentait aucune difficulté; quant aux feuilles de papier enduites de graisse, elles furent d'abord épuisées à l'éther; le résidu de la solution éthérée fut lavé à l'eau bouillante, séché, et l'acidité de cette graisse déterminée par les procédes connus.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus :

	Teneur de la graisse en acides gras libres.				
	A la mise en expérience.	Après 4 ans.			
		Conservée à l'abri de l'air.		Conservée à l'air.	
		Pure.	Avec addition d'albumine.	Pure.	Avec addition d'albumine.
Huile de coton	0.33 %	0.36 %	0.52 %	39.34 %	30.18 %
Huile de coco	2 51	5.84	4.75	5 45	5.83
Suif	4.49	7.02	8.99	21.82	16.73
Graisse d'os	51.29	51.57	61.79	49.93	53.95
Huile de palme	71.86	84.03	85.67	69.20	65.31
Huile d'olives (extraite par le sulfure de carbone)	71.99	71 18	71.64	54.92	58.78

Il ressort de ce tableau que, à l'exception de l'huile de palme, les graisses subissent peu de changement lorsqu'il n'y a pas accès d'air; la présence de l'albumine favorise quelquefois la formation d'acides gras libres; cependant l'augmentation n'est considérable dans ces conditions que pour la graisse d'os.

L'exposition à l'air amène une augmentation dans les trois premières graisses, mais dans les autres il y a diminution; ceci tient probablement à la formation de produits volatils ou solubles dans

l'eau. Dans toutes, la présence de l'albumine semble arrêter la transformation, probablement parce qu'elle diminue la porosité du papier.

Une seule conclusion peut être tirée avec certitude de ces résultats, c'est que la présence de l'air est nécessaire pour le rancissement.

Ces graisses furent saponifiées, et l'auteur prit l'équivalent des acides gras ainsi séparés, après lavage à l'eau. Les nombres obtenus furent plus faibles que ceux fournis par les acides gras de la graisse avant rancissement.

Ceci montre que dans le rancissement les acides gras libres ne fixent pas simplement de l'oxygène, mais que leur molécule est détruite en donnant des acides plus simples.

Cette manière de voir fut confirmée par le fait suivant : en étudiant les eaux de lavage de ces graisses rancies, l'auteur put en extraire de l'acide azélaïque $C^9H^{16}O^4$ et de l'acide subérique $C^8H^{14}O^4$.

L'eau-mère de ces acides contient probablement des acides encore plus pauvres en carbone.

L'auteur fit quelques essais pour retrouver la glycérine libre, mais toujours sans succès.

Selon lui, dans le rancissement, sous l'influence de l'eau, la graisse se décompose d'abord en acides gras et glycérine, qui sont ensuite oxydés par l'oxygène de l'air. Cette oxydation porte aussi bien sur la glycérine que sur les acides gras, car on ne la retrouve plus à l'état de liberté.

Les acides gras se transforment en acides plus pauvres en carbone et plus riches en oxygène, acides qui appartiennent à la série formique ou à la série oxalique; parmi ces derniers on trouve les acides azélaïque et subérique, que l'on obtient aussi dans l'oxydation des acides gras par l'acide nitrique. A. et P. B.

Sur les huiles de poissons; **HEYERDAHL** (*Chem. Zeit.*, t. **12**, p. 1475). — L'auteur a étudié, sur 400 kilogrammes de matière, l'huile de foie de morue obtenue dans le traitement des foies par la vapeur d'eau. Il en a séparé de l'acide stéarique (point de fusion 69°), de l'acide palmitique contenant des traces d'autres acides (point de fusion 62°), de l'acide oléique, de la gadinine, de la glycérine, de l'iode (0,002 0/0), des traces de brome, de la triméthylamine et de petites quantités d'acides gras volatils.

Il a étudié aussi quelle était l'influence du temps de chauffage des foies sur la proportion d'acides gras libres que contiennent ces

huiles. Contrairement aux prévisions, il trouve que la quantité d'acides gras libres diminue lentement à mesure que l'on prolonge l'action de la chaleur (de 20 à 80 minutes) et que l'on élève la température (de 62° à 85°). Ceci est dû probablement à ce que les premières portions entraînées sont plus riches en acides gras libres, ou bien à la présence d'acides gras volatils, qui sont chassés peu à peu par l'action de la chaleur.

Pour vérifier le fait, il fit passer un courant d'air à travers des échantillons d'huile chauffés au bain-marie, et il trouva que la quantité d'acides gras libres diminuait progressivement.

Il a recherché ensuite si la rancidité était en rapport avec la quantité d'acides libres. Pour cela, il saponifia une certaine quantité d'huile et ajouta les acides gras, ainsi obtenus, à de l'huile neutre. Le mélange, bien que renfermant 2 0/0 d'acides libres, n'avait pas du tout l'odeur rance. Il en résulte que la rancidité n'a aucun rapport avec la proportion d'acides gras libres.

La rancidité paraît être le résultat de l'action de l'air et de la chaleur sur l'huile. Les huiles contenues dans des flacons bien bouchés restent inaltérées durant des années.

Les huiles obtenues par le traitement des foies à la vapeur contiennent moins de 1 0/0 d'acides gras libres (calculé en acide oléique); celles préparées par putréfaction des foies en renferment beaucoup plus; voici quelques chiffres concernant ces dernières.

Huiles médicinales	blonde	3.78	acide oléique 0/0
	ambrée	3.87	—
	brune	3.96	—
Huiles commerciales	ambrée	10.9	acide oléique 0/0
	brune	28.0	—

Ces huiles, bien que fortement acides, n'ont ni l'odeur ni la saveur des huiles rances. A. et P. B.

Produits employés pour la conservation des bois. — M. R. Rittmeyer (*Dingler's Journ.*, t. **271**, p. 228) passe en revue les différents procédés qui ont été proposés et employés jusqu'à ce jour pour la conservation des bois. Ce sont :

1° Simple immersion du bois dans le liquide préservateur ;

2° Injection du bois, par pression exercée sur le liquide dans lequel il est immergé ;

3° Aspiration du liquide dans les pores du bois par l'emploi du vide;

4° Traitement du bois par la vapeur des produits antiseptiques employés ;

On mélange 66 litres d'indigo en pâte (contenant 20 kilogrammes d'indigo sec), $6^k,6$ d'indophénol, 96 kilogrammes de bisulfite de sodium à 39-40° B, $13^k,2$ de chlorure d'étain cristallisé ($SnCl^2 + 2H^2O$), $16^k,1$ de poudre de zinc, 660 litres d'eau, et on agite pendant une heure. On ajoute ensuite 52 litres de soude caustique à 38° B., on mélange de nouveau et on laisse reposer jusqu'au lendemain. La cuve concentrée ainsi obtenue est versée dans le bac de teinture contenant 5,500 litres d'eau et 440 litres d'hydrosulfite.

Le bac de teinture doit toujours être conservé au même degré de concentration, ce à quoi on arrive en ajoutant, au fur et à mesure que le bain s'affaiblit, du liquide de la cuve concentrée. Le soir on ajoute au bain un peu de solution d'hydrosulfite afin d'empêcher l'oxydation pendant la nuit.

On prépare cette solution d'hydrosulfite en ajoutant peu à peu 160 grammes de poudre de zinc et 200 grammes de sel d'étain à 1 litre d'une solution de bisulfite de sodium marquant 38-40° B. étendue de 4 litres d'eau.

Avec ces cuves on peut travailler sans interruption, car elles ne laissent presque pas de dépôt.

Après teinture, on passe dans un bain froid contenant 2,5—3 0/0 de bichromate de potassium qui remonte la teinte. On teint le coton à froid, à la façon ordinaire, et la laine à chaud.

Cette façon d'opérer permet d'économiser au moins 25 0/0 d'indigo. 55 kilogrammes d'indigo et 15-19 kilogrammes d'indophénol ont le même pouvoir colorant que 100 kilogrammes d'indigo.

L'indophénol, employé seul de la manière précédente, est difficilement réduit, et on obtient des teintes allant du bleu-violet au violet-gris, peu solides. Au contraire, mélangé à l'indigo, il se comporte comme lui et résiste aussi bien à l'action des réactifs.

A. et P. B.



Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'imprimerie Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 33.9.89.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 135. — Chaleurs de combustion de l'isodibutylène et de l'isotributylène; par M. MALBOT.

M. Gentil et moi avons obtenu les différents isopolybutylènes, jusqu'à un ordre très élevé, en chauffant l'alcool isobutylique avec du chlorure de zinc, en présence d'une faible proportion de chlorure d'isobutyle (1).

Les portions de tête de ces carbures, rectifiées plusieurs fois, dans le vide, avec un appareil Le Bel à 32 boules, ont fourni :

500 centimètres cubes de dibutylène distillant à 110-113°, sous la pression de 768 millimètres.
450 centimètres cubes de tributylène distillant à 178-181°, sous la pression de 768 millimètres.

La densité de vapeur du dibutylène, vers 180°, coïncide avec la valeur théorique 3,88; celle du tributylène, vers 440°, coïncide avec la moitié de la valeur théorique.

Ces deux carbures, traités par le chlore dans une chambre rigoureusement noire et maintenus à — 12° dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin, ont donné différents produits substitués définis, en particulier, le chlorure de dibutylène chloré $C^8H^{15}Cl.Cl^2$ et le chlorure de tributylène dichloré $C^{12}H^{22}Cl^2.Cl^2$. La composition de ces dérivés a été établie par l'analyse totale de leurs éléments. D'ailleurs l'analyse des carbures libres répondait exactement à la composition C^nH^{2n}.

Les deux carbures présentaient donc toutes les garanties désirables de pureté.

J'ai pris la chaleur de combustion de ces carbures avec le calorimètre de M. Berthelot, et par la méthode ordinaire, c'est-à-dire à pression constante.

J'ai effectué un grand nombre de déterminations très concor-

(1) *Comptes rendus*, 7 mai 1889.

dantes, et j'extrais les résultats de dix d'entre elles pour chaque carbure :

	CHALEURS DE COMBUSTION A 15°.										MOYENNES	CHALEURS de formation à partir de C, diamant.
	cal	cal	cal	cal	cal	cal	cal	cal	cal	cal	cal	cal
C^6H^{16}...	1252,1	1256,2	1251,7	1259,7	1249,0	1255,7	1247,9	1248,4	1246,7	1257,2	1252,5	51,5
$C^{12}H^{24}$...	1817,3	1854,4	1857,3	1861,2	1860,4	1861,3	1858,7	1860,6	1861,2	1856,7	1258,9	97,1

Pour effectuer ces combustions, j'ai employé un poids de matière assez faible, 0g,215 à 0g230 ; mais je me suis arrangé de façon que la combustion fût complète, et je me suis assuré qu'il n'y avait pas formation d'oxyde de carbone (1).

En outre, la durée des combustions a été assez petite, deux ou trois minutes environ, de sorte que le maximum thermique avait lieu cinq ou six minutes après l'inflammation. Je m'étais ainsi rapproché le plus qu'il m'était possible des conditions qu'on peut réaliser avec la bombe calorimétrique de M. Berthelot, conditions qui sont le plus favorables à ce genre de mesures.

N° 136. — Sur l'analyse des méthylanilines ; par MM. Frédéric REVERDIN et Ch. de LA HARPE.

La note que nous avons fait paraître sur le dosage de l'aniline et de la monométhylaniline (*Bull.*, t. 1er, p. 596) a engagé M. H. Giraud à publier la méthode qu'il emploie depuis plusieurs années (*Bull.*, t. 2, p. 142) pour l'analyse des méthylanilines, méthode qui présente dans le principe certaines analogies avec la nôtre. Nous sommes heureux que notre notice ait provoqué cette publication ; le procédé de M. H. Giraud présentait certainement des avantages, mais il nous paraît nécessaire de répondre à quelques remarques de l'auteur.

M. Giraud dit, en parlant de notre méthode, « qu'elle exige l'emploi d'anhydride acétique absolument pur, qu'il est difficile de se procurer et difficile de conserver, car il s'hydrate assez facilement ». Nous ferons observer à ce sujet qu'il n'est pas nécessaire que l'anhydride acétique soit plus pur pour opérer d'après notre

(1) Les détails de ces expériences seront présentés dans les *Annales de chimie et de physique*.

méthode ou d'après la sienne : il suffit dans notre cas de conserver l'anhydride dans un flacon bien bouché et d'en vérifier le titre de temps en temps.

L'anhydride acétique est un produit commercial qu'il n'est pas difficile de se procurer en bonne qualité.

Les causes d'erreurs qui seraient provoquées, d'après l'auteur, par la volatilité de l'anhydride acétique et la chaleur dégagée par sa réaction sur la monométhylaniline où l'aniline peuvent être facilement évitées en ayant soin d'opérer rapidement, dans un ballon de capacité suffisante maintenu dans l'eau froide, ce qui n'est du reste nécessaire que lorsqu'on a à analyser une méthylaniline très riche en monométhylaniline ou en aniline.

Enfin M. Giraud dit plus loin : « Les auteurs ont observé dans le dosage de la monométhylaniline par le procédé Nölting la formation de nitro et nitrosonitrosamine. Il est probable que ce résultat est dû à ce qu'ils emploient un grand excès de nitrite. »

C'est ce que nous disions nous-mêmes page 597, ligne 7 en bas; nous ajouterons que dans le dosage par la nitrosamine il faut nécessairement employer un excès de nitrite de manière à être sûr que toute la mono soit transformée et que,par conséquent, la quantité employée peut, suivant les cas, dépasser de beaucoup la quantité théorique ; de là des causes d'erreurs que nous avons cherché à éviter en dosant la monométhylaniline par un autre procédé. Il est vrai qu'on pourrait arriver, par tâtonnements, à déterminer approximativement la quantité de nitrite nécessaire de manière à éviter l'emploi d'un excès, mais cela rend le dosage plus long.

N° 137. — Sur le dosage de l'acide carbonique des carbonates dans les terres arables; par **M. J. A. MULLER.**

Le dosage de l'acide carbonique des carbonates, dans les terres arables, se fait ordinairement par pesée, en recevant l'anhydride carbonique, dégagé par l'acide chlorhydrique étendu et préalablement desséché, dans un appareil à potasse. Mais on peut aussi opérer volumétriquement, à l'aide de l'appareil Scheibler, par exemple. Dans ce dernier cas on opère à froid, et, comme on est obligé de délayer la terre dans un certain volume d'eau avant de la traiter par l'acide chlorhydrique, il en résulte qu'une quantité non négligeable d'acide carbonique reste dissous et n'est pas dosé à l'état de gaz. Quand la proportion de carbonate contenue dans la terre à analyser est assez minime, il peut même arriver qu'il ne se produit aucun dégagement gazeux. Dans ce dernier cas, au

lieu de délayer la terre avec de l'eau, on la délaye avec une solution étendue et titrée de carbonate de soude pur, et l'on retranche l'acide carbonique dû à ce carbonate de l'acide carbonique total dégagé et corrigé de sa solubilité dans le liquide du flacon à réaction.

La quantité d'acide carbonique qui reste dissous varie avec cette quantité et la quantité de chlorure de calcium en solution dans le liquide du flacon à réaction ; cependant le coefficient de solubilité de l'anhydride carbonique pur ne varie pas beaucoup quand la proportion de chlorure de calcium, en solution dans 1 centimètre cube, varie de $0^{gr},03$ à $0^{gr},07$, ainsi que je le ferai voir plus loin.

J'ai fait une série d'expériences en délayant 10 grammes de terre, rigoureusement privée de carbonates, dans des solutions titrées de carbonate de soude et de chlorure de calcium, et déterminant l'acide carbonique dégagé quand on traitait ce mélange par une solution étendue d'acide chlorhydrique.

L'appareil dont je me servais se composait d'un flacon à réaction contenant le mélange de carbonate et de terre sur lequel on faisait agir l'acide chlorhydrique renfermé dans un petit tube, comme dans l'appareil Scheibler ; le gaz se dégageait dans un tube en caoutchouc de $1^{m},50$ de long et de 3 à 4 millimètres de diamètre intérieur, communiquant avec la partie inférieure d'une burette divisée plongée dans de l'eau contenue dans une grande éprouvette à pied; la lecture du volume gazeux se faisait en soulevant la burette de façon à mettre sur un même plan horizontal les niveaux liquides. Pendant l'action de l'acide sur le carbonate, le flacon était agité continuellement à l'aide d'une pince de bois. On faisait plusieurs déterminations du volume gazeux, jusqu'à obtenir des lectures concordantes ; avant chaque lecture, on agitait le flacon à réaction. Afin de tenir compte des variations de température et de pression de l'air extérieur, depuis la fermeture du flacon à réaction jusqu'à la lecture finale du volume de gaz dégagé, je plaçais à côté du flacon à réaction un flacon plein d'air communiquant avec un tube en U étroit, à moitié rempli d'eau, dont les niveaux variaient par suite des changements de pression et de température de l'air : une échelle divisée, appliquée contre le tube en U et graduée de façon à donner directement le changement de volume gazeux pour un volume égal au volume du flacon à réaction, permettait de corriger, très approximativement, la petite variation du volume final dû aux changements de température et de pression de l'air extérieur, depuis la fermeture du flacon à réaction jusqu'à la lecture du volume final.

Soit maintenant a le pour cent, en volume, de l'acide carbonique dans l'atmosphère du flacon à réaction, à la fin de l'expérience ; v le volume du gaz dégagé et V celui de l'atmosphère du flacon à réaction. Le pour cent d'acide carbonique contenu dans une certaine longueur (correspondante au volume u) du tube en caoutchouc, sera égal à $\frac{a}{2}$ (1) ; on aura donc

$$v\frac{a}{2} + Va = v,$$

d'où

$$a = \frac{v}{\frac{v}{2} + V}.$$

Si l'on représente par q le poids d'acide carbonique dissous dans les V' centimètres cubes du liquide contenu dans le flacon à réaction, le coefficient de solubilité de l'anhydride carbonique pur, dans ce liquide, sera, d'après la loi physique de la solubilité des gaz, égal à

$$k = \frac{q}{v'a}.$$

J'ai fait douze déterminations, en employant chaque fois 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique renfermant $1^{gr},6$ HCl et en faisant varier la proportion de carbonate de façon à obtenir un dégagement d'acide carbonique variant entre 5 et 50 milligrammes. On a ainsi trouvé, en moyenne, pour k, le nombre $1^{mgr},8$, en l'absence du chlorure de calcium et $1^{mgr}, 4$, en présence de $0^{gr},03$ à $0^{gr}, 07$ de chlorure de calcium par centimètre cube de liquide du flacon à réaction.

En adoptant, suivant les cas, l'un ou l'autre de ces derniers coefficients et en le multipliant par le produit $v'a$ correspondant à une expérience déterminée, on a obtenu des nombres égaux, à 2 ou 3 dixièmes de milligramme près, à ceux obtenus par expérience directe, c'est-à-dire aux différences entre les poids d'acide carbonique mis, à l'état de carbonate, et ceux correspondant aux volumes d'acide carbonique dégagé.

Ainsi, en opérant comme je l'ai dit plus haut et en corrigeant le poids correspondant au volume d'acide carbonique dégagé, comme

(1) Car la première couche de gaz qui pénètre dans le tube en caoutchouc ne renferme que de l'air, tandis que la dernière renferme a 0/0 d'acide carbonique; à cause de l'agitation continue du flacon à réaction, la richesse moyenne en CO^2 sera donc sensiblement égale à $\frac{a}{2}$.

on vient de le voir, — c'est-à-dire en ajoutant à ce poids le poids d'acide carbonique resté en solution dans le liquide du flacon réaction, — le dosage volumétrique de l'acide carbonique des carbonates donne des résultats au moins aussi exacts que ceux obtenus dans le dosage en poids.

M. E. Dietrich (*Zeitschrift fur analytische Chemie*, t. **3**, p. 165) a déjà insisté sur la nécessité de tenir compte, dans le dosage volumétrique de l'acide carbonique des carbonates, de la quantité variable d'anhydride carbonique restant dissous dans la solution saline d'où se dégage ce gaz; mais il importe aussi, comme on l'a dit plus haut, de tenir compte, dans l'appareil que j'ai décrit, des variations de température et de pression qui peuvent se produire entre le moment de la fermeture du flacon à réaction et celui de la lecture finale du volume de gaz dégagé.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur l'unité des poids atomiques; W. OSTWALD (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1021). — L'auteur répond à la note récente de MM. L. Meyer et K. Seubert (*Ibid.*, p. 872), et arrive aux conclusions suivantes :

1° Le rapport des poids atomiques O:H est affecté d'une incertitude d'au moins 0,3 0/0, malgré les recherches les plus modernes;

2° Puisque, *en réalité*, c'est à l'*oxygène* qu'on rapporte les autres poids atomiques, rien n'empêche, lorsqu'on dresse une table des poids atomiques, d'agir en conséquence. On posera donc O = 16.

L. B.

Sur la base des poids atomiques; B. BRAUNER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1186). — Un mémoire antérieur de l'auteur sur le même sujet (*Chem. N.*, t. **58**, p. 307) a été l'objet des critiques de M. Horstmann (*D. ch. G.*, t. **22**, extr., p. 85), L. Meyer et Seubert (*Ibid.*, t. **22**, p. 872). L'auteur leur répond aujourd'hui et plaide en faveur de la valeur O = 16, ce qu'ont déjà

fait du reste plusieurs chimistes, notamment M. P.-F. Venable (*Journn. anal. Chem.*, t. **3**, 1re part., p. 1).

L'auteur passe en revue les déterminations faites jusqu'à présent du poids atomique de l'oxygène, il discute les diverses causes d'erreur ayant pu affecter chaque résultat. Il dit que, lors même que la valeur O = 16 ne serait pas rigoureusement exacte, on pourrait la conserver comme on conserve la valeur du mètre légal, lequel n'est pas rigoureusement conforme à sa définition. Il ajoute, du reste, que l'hypothèse de Prout, en admettant sa fausseté, n'en est pas moins une de celles qui ont été le plus fécondes pour l'avancement de la science. Il conclut en disant : « Puisqu'il n'y a pas de raison pour attribuer au rapport O : H une valeur plutôt qu'une autre, pour celles comprises entre 15,87 et 16,01, au lieu de choisir 15,96, il est préférable de prendre O = 16. » L. B.

Sur l'unité des poids atomiques; L. MEYER et **K. SEUBERT** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1392). — Répondant aux notes de MM. Ostwald et Brauner (*Ibid.*, p. 1021-1186, voir plus haut), les auteurs maintiennent énergiquement leurs conclusions antérieures (*Ibid.*, p. 872) en faveur de la valeur O = 15,96 pour H = 1. L. B.

Sur la méthode de Raoult pour déterminer les poids moléculaires au point de vue de son emploi pour distinguer entre les cas d'isomérie et de polymérie; R. ANSCHÜTZ (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 980). — L'auteur répond à certaines parties d'un récent mémoire de MM. K. Auwers et V. Meyer (*Ibid.*, t. **21**, p. 3510) sur l'isomérie des dioximes du benzile : ces chimistes, se servant de la méthode cryoscopique de Raoult, sont conduits à admettre que les deux dioximes de composition identique possèdent tous deux un poids moléculaire correspondant à la formule simple

$$C^6H^5.AzOH.C\text{-}C.C^6H^5.AzOH,$$

et seraient par suite isomères (géométriques). L'auteur dit que rien n'est moins prouvé ; la méthode de Raoult conduit souvent à des résultats erronés. En voici un exemple :

Les *diacétyltartrates diméthyliques* droit et gauche cristallisent tous deux en prismes clinorhombiques, fusibles vers 103°. L'auteur a chauffé ensemble parties (molécules) égales de ces deux éthers et a obtenu le *diacétylracémate diméthylique* en prismes orthorhombiques, fusibles vers 86°. Or, ce dernier corps, étudié par

la méthode de Raoult, conduit à un poids moléculaire non pas double de celui de ses deux constituants, mais précisément égal à celui-ci. La méthode est donc manifestement en défaut. L. B.

Méthode simple pour la détermination du poids moléculaire des substances dissoutes; W. WILL et G. BREDIG (*D. ch. G.*, t, **22**, p. 1084). — Les auteurs font d'abord un historique et une revue comparative des divers procédés employés pour la détermination des poids moléculaires : mesures de la densité de vapeur, de l'abaissement du point de congélation, de la pression osmotique, de la diminution de la tension de vapeur des solutions.

Ils décrivent ensuite le procédé suivant, dans lequel on compare l'évaporation d'un liquide soit pur, soit renfermant en solution le corps dont on cherche le poids moléculaire ; les deux opérations se faisant, d'ailleurs, dans des conditions identiques, on mesure ainsi d'une manière indirecte la diminution de tension de la vapeur du dissolvant, et on peut appliquer la loi découverte par M. Raoult (*C. R.*, t. **107**, p. 442 ; *Zeits. f. phys. Ch.*, t. **1**er, p. 521, et t. **2**, p. 353 et 853). Le liquide employé aujourd'hui par les auteurs était l'alcool absolu.

Un lent courant d'air traverse successivement un appareil à dessécher, un serpentin en plomb, un tube de Liebig renfermant la solution de la substance dans l'alcool absolu, un deuxième tube de Liebig contenant de l'alcool absolu pur, un petit tube en U vide, enfin un flacon laveur à acide sulfurique concentré. Toutes ces pièces, sauf la dernière, sont plongées dans un bain d'eau à température constante (10-12°). Avant de faire passer le courant d'air, on pèse les deux tubes de Liebig chargés ; on fait alors passer le courant d'air à raison de 1 litre par heure environ ; on arrête au bout de vingt-quatre heures, et on pèse de nouveau chacun des deux tubes.

L'auteur emploie pour ces derniers une disposition particulière ; au lieu des trois petites boules classiques, il en emploie neuf, de manière à multiplier le contact de l'air et du liquide. Voir la figure dans l'original.

Le calcul se fait comme il suit : soit m le poids moléculaire du dissolvant, p le nombre de grammes de substance dissoute dans 100 grammes de dissolvant, s' la perte de poids du tube de Liebig renfermant la solution, s celle du tube renfermant le dissolvant pur pendant le même temps, f' la tension de vapeur de la solution, f celle du dissolvant pur, à la température du bain : on a, d'après

M. Raoult, en appelant M le poids moléculaire cherché de la substance :

$$M = \frac{mp}{100} \frac{f'}{f - f'}.$$

Mais on a, d'autre part,

$$\frac{f'}{f - f'} = \frac{s'}{s}.$$

Donc

$$M = \frac{mp}{100} \frac{s'}{s}.$$

Par exemple, pour l'alcool $m = 46$; on a donc $M = 0{,}46 p \frac{s'}{s}$, où p, s et s' résultent des pesées.

Les auteurs ont ainsi mesuré le poids moléculaire de diverses substances organiques : nitrobenzine, acétamide, benzoate d'éthyle, acide benzoïque, acide picrique, diphénylamine, atropine, hyoscyamine, formiamide, salicylate d'éthyle, uréthane, urée, vanilline, acétovanilline. Ils ont trouvé des nombres ne s'écartant jamais du nombre théorique de plus de 8 0/0. Les écarts sont donc de l'ordre de ceux qu'on observe dans la méthode cryoscopique ; ils sont assez faibles pour qu'on puisse toujours distinguer vis-à-vis de deux corps isomères, si l'on a affaire à une isomérie vraie ou à une polymérie. L. B.

Essais d'oxydation par le courant galvanique; E.-F. SMITH (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1019). — L'auteur cherche, au moyen de la pile, à amener au maximum d'oxydation certains éléments contenus dans un corps à analyser, comme le soufre, le chrome, etc.

On chauffe dans un petit creuset de nickel, jusqu'à déshydratation complète, 10 grammes de potasse, et on continue à chauffer juste assez pour maintenir la potasse en fusion. On relie le creuset avec le pôle positif d'une pile, tandis qu'on plonge dans la masse en fusion l'électrode négative formée d'un fil de platine ; on ajoute alors la matière pulvérisée, 1 à 2 décigrammes de chalcopyrite. On fait passer le courant (1 ampère environ) ; l'attaque a lieu avec une légère effervescence ; il est bon de couvrir le creuset avec un verre de montre percé d'un trou pour le passage du fil. Au bout de dix minutes, on arrête le courant, on laisse refroidir et on reprend par l'eau. Tout le soufre se trouve dans la liqueur à l'état de sulfate, tandis que les oxydes métalliques (à l'exception d'un peu d'oxyde cuivrique) restent indissous. On fait ainsi très exactement et commodément le dosage du soufre dans la chalcopyrite et

les minéraux analogues. Pour les pyrites non cuivreuses, l'attaque est beaucoup plus difficile.

De même, on arrive à attaquer le fer chromé d'une manière complète; presque tout l'oxyde chromique de ce minéral passe à l'état de chromate. L. B.

Sur la décomposition du sulfure de carbone par le choc (expérience de cours); T.-E. THORPE (*Chem. Soc.*, t. **55**, p. 220). — L'auteur avait en vue d'étudier les sulfures de carbone moins sulfurés que CS^2 qui prennent naissance lorsqu'on fait réagir sur ce dernier corps certains métaux comme le sodium ou son amalgame. Il a substitué à ces derniers l'alliage liquide de potassium et de sodium; la fluidité de l'alliage permettait de renouveler à volonté la surface de contact.

On mit donc quelques grammes d'alliage KNa en contact avec un peu de sulfure de carbone pur et bien sec; au bout de quelques heures, le métal s'était recouvert d'un enduit pulvérulent brun-jaunâtre. L'auteur voulut secouer le flacon pour renouveler les surfaces; mais à peine avait-il commencé qu'à sa grande surprise une violente explosion se produisit, en même temps qu'un fort dépôt de noir de fumée incrustait la main de l'expérimentateur.

En répétant l'expérience sans agiter violemment, de manière à isoler la substance jaunâtre engendrée tout d'abord, l'auteur s'est assuré que celle-ci est éminemment explosive, au moins autant que l'iodure d'azote; c'est probablement un carbosulfure de potassium.

Lors de l'explosion accidentelle essuyée par l'auteur, le dépôt de noir de fumée était hors de proportion avec la quantité minime de matière jaunâtre; on pouvait penser que le noir était engendré aux dépens du sulfure de carbone. Or, ce corps est endothermique; M. Thomsen a fait voir que sa formation à l'état liquide, à partir de ses éléments, absorbe 19,610 calories. L'explosion observée pouvait être une explosion secondaire amenée par celle de la substance fulminante jaunâtre. Il y avait lieu d'essayer si l'on pouvait répéter avec succès l'expérience de M. Berthelot, relative à la décomposition de l'acétylène ou du cyanogène sous l'influence d'un choc violent. (*Bull.*, t. **28**, p. 5.)

Un tube à essai, à parois épaisses, est muni d'un bouchon dans lequel passent deux fils métalliques; l'un d'eux porte une petite cupule, l'autre se termine à quelques millimètres au-dessus de celle-ci. On dépose dans la cupule $0^{gr},05$ de fulminate de mercure; on introduit dans le tube quelques gouttes de sulfure de carbone, afin d'en saturer l'atmosphère, et on fixe le bouchon. Au bout de

quelques minutes, on fait passer entre les deux fils l'étincelle d'une bobine de Ruhmkorff ; le fulminate détone, et on trouve les parois du tube incrustées de noir de fumée mélangé d'un peu de sulfure mercurique et de soufre. En mélangeant à la vapeur de sulfure de carbone des gaz inertes, comme l'anhydride carbonique ou l'azote, on ne trouble pas le phénomène ; seulement le carbone déposé est plus dense, cohérent et lustré.

On peut, au lieu de fulminate de mercure, employer comme explosif la poudre jaunâtre résultant de l'action du sulfure de carbone sur l'alliage potassium-sodium. Il suffit de mettre au fond d'une éprouvette une parcelle de cette poudre, d'introduire quelques gouttes de sulfure de carbone et de presser la poudre avec un agitateur pour avoir une violente explosion avec dépôt de charbon et de soufre sur les parois du vase ; le soufre se dépose surtout vers les bords de l'éprouvette.

Mais il est très remarquable que les autres explosifs, même les plus violents, sont impuissants à amener l'explosion secondaire du sulfure de carbone (poudre à tirer, poudres aux chlorates et aux picrates, acétylure de cuivre, iodure d'azote, argent fulminant, mélanges de gaz détonants). L. B.

Détermination des poids moléculaires au moyen de la pression osmotique; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1225). — M. Van't Hoff a donné une généralisation très ingénieuse des lois de Mariotte, de Gay-Lussac et d'Avogadro en les appliquant à des dissolutions étendues (*Zeits. phys. Ch.*, t. **1**, p. 481), et cette découverte a été utilisée pour la mesure des poids moléculaires par MM. Pfeffer (*Osmotische Untersuchungen*, Leipzig, 1877) et de Vries (*Pringsheim's Jahrb.*, t. **14**; *Zeits. phys. Ch.*, t. **2**, p. 415 et 440).

L'auteur a lui-même fait un certain nombre de déterminations en suivant la méthode de Pfeffer et la perfectionnant par de légères améliorations. Il remet à un autre mémoire la description du procédé suivi, et se borne aujourd'hui à donner quelques résultats. Dans chaque expérience, on mesurait la température, la pression osmotique et le nombre de grammes de substance dissoute dans 100 grammes de liquide.

	Poids moléculaire.	
	Trouvé.	Calculé.
Dextrose	194	180
Résorcine	119.9 et 126	110
Saccharose	373.8 et 387.4	342
Sulfinide benzoïque (saccharine)	165 et 170	183

L. B.

Sur la chaleur de neutralisation de l'acide sulfurique; S. U. PICKERING (*Chem. Soc.*, t. **55**, p. 323). — L'expérience a fait voir que la chaleur de neutralisation des acides par les alcalis est, en général, une quantité constante. Il y a un certain nombre d'exceptions : pour certains acides, surtout des acides faibles, on trouve un nombre trop faible, ce qui s'explique par la dissociation des sels en présence de l'eau. Pour d'autres acides (sulfurique, sélénique, fluorhydrique, hypophosphoreux), le chiffre trouvé est trop élevé. L'auteur a d'abord expliqué ce fait par des considérations sur l'affinité résiduelle (*Ibid.*, t. **51**, p. 598); aujourd'hui, il vient donner une explication plus simple et plus satisfaisante des exceptions en question. Il s'appuie sur les chiffres trouvés par M. Thomsen ou par lui-même pour la chaleur de dilution des principaux acides et alcalis. Écrivant que la chaleur de neutralisation d'un acide par un alcali en solution assez concentrée, augmentée de la chaleur de dilution du sel formé est égale à la chaleur de dilution de l'acide, plus celle de la base, plus la chaleur de neutralisation en solution infiniment étendue, quantité cherchée, il montre que la chaleur de neutralisation de l'acide sulfurique est sensiblement normale. L. B.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur le fluorure de sulfophosphoryle; T.-E. THORPE et **J.-W. RODGER** (*Chem. Soc.*, t. **55**, p. 306). — Les auteurs avaient déjà, dans une note préliminaire (*Ibid.*, t. **53**, p. 766; *Bull.*, 3e s., t. **1er**, p. 718), décrit quelques-unes des propriétés d'un nouveau gaz ayant pour formule $PSFl^3$, qu'on peut appeler *fluorure de sulfophosphoryle* (ou de thiophosphoryle) ou *sulfofluorure de phosphore*. Ils en donnent aujourd'hui une étude détaillée.

Production et préparation. — Si l'on mélange à froid du trifluorure d'arsenic avec du sulfochlorure de phosphore, il n'y a pas de réaction; il en est de même si l'on fait bouillir le mélange à l'air libre. Si l'on opère en tube scellé à 150°, une double décomposition a lieu :

$$PSCl^3 + AsFl^3 = PSFl^3 + AsCl^3.$$

Mais cette réaction est très limitée; même si l'on emploie un

excès de $PSCl^3$, on recueille un gaz toujours souillé de fluorures de phosphore et de silicium et impossible à purifier. De même, lorsqu'on chauffe en tube scellé du fluorure arsénieux avec du sulfure phosphorique, le verre est attaqué, et on obtient surtout du fluorure de silicium. Si l'on chauffe assez fort dans un tube de cuivre un mélange de fluorure de bismuth et de pentasulfure de phosphore, on a un bon rendement en fluosulfure de phosphore ; mais ce gaz est toujours souillé de fluorures de phosphore.

Le meilleur fluorure à employer est celui de plomb, qui, calciné avec du pentasulfure de phosphore, fournit du fluosulfure pur, suivant l'équation

$$P^2S^5 + 3PbFl^2 = 2PSFl^3 + 3PbS.$$

Le sulfure phosphorique peut, d'ailleurs, être remplacé par un mélange de soufre et de phosphore rouge. La réaction est très vive ; on peut la modérer par l'emploi d'un excès de fluorure de plomb. On a ainsi un bon moyen de préparation du gaz pur ; il faut seulement éviter tout accès de l'air ou de l'humidité, qui le décomposent à froid. Voici, du reste, comment il convient de procéder.

Ou fait du sulfure phosphorique par fusion du soufre avec du phosphore rouge, les deux substances étant parfaitement sèches. On mélange rapidement le sulfure avec une quantité pesée de fluorure de plomb pur fondu, et on dispose ce mélange en couche uniforme dans un tube de plomb installé horizontalement et ouvert aux deux bouts. On ferme les deux extrémités par des bouchons munis d'un tube, et on commence par faire passer dans l'appareil un courant d'azote pur et sec, afin de balayer l'oxygène de l'air. On chauffe alors très doucement pour chasser toute trace d'humidité ou d'acide sulfhydrique, puis on cesse de faire passer l'azote. On chauffe alors successivement vers 200° les diverses parties du tube, en promenant d'arrière en avant un petit bec Bunsen. La réaction commence à 170° ; il ne faut pas dépasser 250°. Le gaz se dégage régulièrement ; on le recueille sur le mercure dans des éprouvettes de verre. On s'assure qu'il n'y a plus d'azote en vérifiant si l'absorption est complète par la potasse ou l'ammoniaque étendues. Si l'on veut avoir le gaz tout à fait pur, exempt de fluorures de phosphore ou de silicium, on place dans l'éprouvette des morceaux de chaux vive (purgée d'air par calcination dans le vide, refroidissement dans l'azote pur, calcination nouvelle dans le vide, etc.). Au bout de quelques heures, les fluorures étrangers sont absorbés et le gaz est parfaitement pur.

Densité de vapeur. — Le flacon à densité était constitué par un ballon de verre soufflé de 240 centimètres cubes environ, muni de deux tubes à robinet diamétralement opposés. Ces tubes étaient courbés de telle sorte que l'appareil pût être aisément manié et pesé suspendu (voir la figure dans le mémoire original). On plongeait ce ballon dans un bain d'eau à température constante, et l'on balayait l'air par un courant d'azote pur. Ce gaz était ensuite lentement déplacé par un courant de gaz fluorure de sulfophosphoryle. On pesait l'instrument plein de ce composé, puis on chassait celui-ci par un courant d'air, et on pesait de nouveau. Les auteurs ont eu soin, dans leurs calculs, de faire une correction relative à la petite quantité d'azote qui, dans leur ballon, se trouvait mélangée à $PSFl^3$. Ils ont trouvé ainsi pour densité, par rapport à l'hydrogène, les nombres 59,66 et 59,56 (calculé pour $PSFl^3$, 60).

Analyse. — On a fait absorber le gaz par une solution de potasse pure, et l'on a ajouté à la liqueur un excès d'eau de brome. Le soufre était converti en acide sulfurique, le phosphore en acide phosphorique. Ces deux éléments ont été dosés à la façon habituelle ; le fluor n'a pas été dosé. On a trouvé ainsi des nombres parfaitement d'accord avec la formule $PSFl^3$.

Propriétés. — Le sulfofluorure de phosphore est un gaz incolore, se condensant en un liquide incolore sous une pression de 10-11 atmosphères ; il n'attaque pas le verre sec à la température ordinaire. Dans l'air ou l'oxygène, il est spontanément inflammable avec production d'une odeur irritante, due en partie à l'anhydride sulfureux. La chaleur le décompose rapidement en soufre, phosphore et fluorures de phosphore qui attaquent le verre. Il n'a pas d'action sur le mercure, l'acide sulfurique concentré, l'anhydride sulfureux, la benzine. Il est soluble dans l'éther ; la solution brûle avec une flamme verte. Il est absorbé lentement par l'eau, assez lentement, mais complètement, par les solutions étendues de potasse, soude ou ammoniaque. Le gaz se combine au gaz ammoniac avec dépôt d'une poudre blanche ; il est absorbé par l'anhydride plombique. Le potassium, doucement chauffé, y prend feu, et le résidu renferme du phosphure de potassium.

Action de l'air. — Un jet de ce gaz s'enflamme spontanément à l'air avec une flamme jaune-verdâtre presque invisible et production de fumées blanches. Si l'on fait arriver le dégagement de gaz au fond d'une éprouvette pleine d'air, de manière que la masse ne soit pas agitée, on voit une zone de fumées blanches former la surface de séparation des deux gaz et s'opposer à leur action réciproque. Si on mélange brusquement l'air et le fluosulfure, il y a

inflammation brusque avec un bel éclair bleu, suivi d'une flamme jaune-verdâtre. Si l'on fait le mélange brusque dans une éprouvette sur le mercure, il y a même une véritable explosion.

Action de l'oxygène pur. — Elle est, en somme, tout à fait semblable à celle de l'air, mais naturellement plus énergique. Les deux gaz, mélangés brusquement dans une éprouvette, se combinent avec une vive explosion.

Il est à remarquer que la présence d'une trace d'humidité augmente beaucoup la combustibilité du fluosulfure de phosphore; si l'on opère sur un mélange de gaz séparément desséchés avec le plus grand soin, la combustion spontanée n'a pas lieu; elle ne se produit pas même si l'on chauffe légèrement l'éprouvette. Si l'on introduit dans celle-ci un peu de papier humide, ou si on la vide dans l'atmosphère, l'inflammation a lieu aussitôt.

Quelles sont les réactions qui se produisent dans la combustion du sulfofluorure de phosphore? Les particularités indiquées plus haut rendent cette détermination difficile. Cependant les auteurs ont fait à ce sujet un grand nombre d'expériences montrant que, dans la combustion lente ou vive du fluorure de sulfophosphoryle, il y a combustion totale du soufre et combustion partielle du phosphore; le reste passe à l'état de fluorure phosphorique. La réaction principale serait donc

$$5PSFl^3 + 15O = 3PFl^5 + P^2O^5 + 5SO^2.$$

Les gaz inertes retardent beaucoup la combustion du sulfofluorure de phosphore; il y a quelque ressemblance avec ce qui se passe dans la combustion du fluorure phosphoreux étudiée par M. Moissan. (*Ann. Chim. Phys.*, 6e s., t. **6**, p. 433.)

Il y a lieu de remarquer que la flamme du sulfofluorure de phosphore brûlant à l'air est relativement très froide; aussi s'éteint-elle très facilement sous les plus légères influences.

Action de l'eau. — Le gaz $PSFl^3$ est assez peu soluble dans l'eau, qui le décompose, même à froid, suivant l'équation

$$PSFl^3 + 4H^2O = H^3PO^4 + H^2S + 3HFl.$$

Action des solutions alcalines. — Les lessives alcalines dissolvent lentement le fluorure de sulfophosphoryle; la dissolution est complète et plus rapide que dans l'eau pure. La réaction est identique avec celle que donne le chlorure de sulfophosphoryle (Wurtz, *Ann. Chim. Phys.*, 3e s., t. **20**, p. 472); il se fait du sulfoxyphosphate de sodium $PS(ONa)^3$ et du fluorure de sodium:

$$PSFl^3 + 6NaOH = Na^3PSO^3 + 3NaFl + 3H^2O.$$

Action de l'ammoniaque. — Le gaz ammoniac se combine, à froid, avec le gaz fluosulfure de phosphore, dans le rapport de 4 à 1 molécules, en donnant une matière blanche, inodore, vraisemblablement constituée par du fluodiamidure de sulfophosphoryle :

$$PSFl^3 + 4AzH^3 = PS(AzH^2)^2Fl + 2AzH^4Fl,$$

réaction semblable à celle observée par MM. Gladstone et Holmes (*Chem. Soc.*, t. **18**, p. 7) sur le chlorosulfure de phosphore. La substance blanche est déliquescente, soluble dans l'eau ; la solution offre une réaction légèrement alcaline ; elle ne renferme ni acide phosphorique ni acide sulfhydrique. Elle offre la plupart des réactions données par MM. Gladstone et Holmes pour l'acide thiophosphodiamique $PS(AzH^2)^2OH$, résultant de l'action de l'eau sur le chlorodiamidure de sulfophosphoryle ; ainsi elle précipite les sels de mercure, cuivre, argent, plomb, étain, et non ceux de fer ni de baryum. Mais elle ne précipite pas les sels de zinc, cadmium, nickel et cobalt, contrairement au produit de Gladstone et Holmes. Avec les sels de cuivre, le précipité se forme lentement ; il est blanc-jaunâtre, mais il ne tarde pas à brunir en se changeant en sulfure cuivrique. Si l'on filtre la liqueur et qu'on abandonne celle-ci dans un vase de verre, on voit se déposer à la longue un sel cristallin bleu-verdâtre pâle, qui est un *fluosilicate-phosphate cuivrique* $CuSiFl^6,Cu^3(PO^4)^2$.

Action sur le verre à chaud. — Lorsqu'on chauffe dans une cloche courbe du sulfofluorure de phosphore sur le mercure, on voit se faire un dépôt jaunâtre sur le verre, et le volume se réduit d'un quart après refroidissement. Il reste du fluorure de silicium pur, tandis que le dépôt solide est formé de phosphates engendrés aux dépens du verre et de sulfures de phosphore :

$$4PSFl^3 + 3SiO^2 = 3SiFl^4 + 4P + 4S + 6O.$$

Cette réaction ressemble à celle du trifluorure de phosphore.

Action de l'étincelle électrique ou du platine chauffé. — Si l'on fait éclater une série d'étincelles électriques dans une atmosphère de fluorure de thiophosphoryle, le gaz se décompose lentement en diminuant de volume, en même temps que les parois du vase se recouvrent d'un dépôt jaunâtre. Il en est de même si l'on chauffe au rouge sombre une spirale de platine par un courant électrique au sein du gaz $PSFl^3$; dans ce cas, on voit, en outre, le fil se briser bientôt par suite de la formation de phosphure de platine. Les réactions sont les suivantes :

$$PSFl^3 = PFl^3 + S,$$
$$5PFl^3 = 3PFl^5 + 2P.$$

Spectre. — Un tube de Geissler, rempli de vapeur de $PSFl^3$ raréfiée, donne d'abord le spectre du fluor semblable à celui qu'offriraient les fluorures de silicium ou de bore. Si l'on continue à faire le vide, on voit le spectre du fluor faire place à celui du phosphore, puis à celui du soufre. Le fluosulfure de phosphore est donc dissocié par l'étincelle, même aux plus basses températures.

Liquéfaction. — Le gaz se liquéfie aisément dans l'appareil Cailletet en fournissant un liquide incolore, transparent; on a pu dresser la table suivante des tensions maxima :

Températures.	Pressions en atmosphères.
3°,8	7,6
10°,0	9,4
13°,8	10,3
20°,3	13,0

Action d'un choc violent. — Les auteurs ont fait détoner un peu de fulminate de mercure dans une atmosphère de $PSFl^3$; il s'est fait un dépôt de sulfure de mercure. Est-ce une simple action chimique de la vapeur mercurielle, ou bien y a-t-il eu décomposition du gaz par voie d'explosion secondaire, comme c'est le cas du sulfure de carbone? (Thorpe, *Chem. Soc.*, t. **55**, p. 220.)

L. B.

Sur la préparation du chlore au moyen du chlorure de chaux en tablettes; Cl. WINKLER (*D.ch.G.*, t. **22**, p. 1076). — L'auteur a décrit (*Ibid*, t. **20**, p. 184) un procédé très commode de préparation du chlore, fondé sur l'attaque à froid du chlorure de chaux par l'acide chlorhydrique. On se sert d'un appareil à dégagement constant, de Kipp, par exemple ; et le chlorure de chaux s'emploie sous forme de morceaux solides, obtenus en gâchant cette matière avec une certaine quantité de plâtre. Il y a cependant un inconvénient dû à ce que, lorsque le robinet est fermé, le gaz chlore remplissant l'appareil se dissout peu à peu dans le liquide; ce dernier revient, baigne le chlorure, et ainsi de suite, en sorte que la charge s'épuise d'elle-même. Pour parer à cet inconvénient, il suffit, après s'être servi de l'appareil, d'y insuffler de l'air, de telle sorte que le liquide demeure refoulé, non plus par du chlore, mais par des gaz peu solubles. L. B.

Sur quelques phosphates des métaux polyatomiques; K.-R. JOHNSSON (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 976). — Divers auteurs ont obtenu à l'état cristallin des phosphates métal-

liques (pyrophosphates, métaphosphates ou anhydro-sels encore plus acides) en fondant des oxydes ou sels métalliques avec un excès d'acide phosphorique ; par exemple, Madrell (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **61**, p. 53) ; Fleitmann (*Pogg. Ann.*, t. **78**, p. 283 et 338) ; MM. Hautefeuille et Margottet (*C. R.*, t. **96**, p. 849 ; *Bull.*, t. **40**, p. 287) et Clève (*Nova Acta Soc. Ups*, 1885, p. 19 et 29). L'auteur décrit quelques nouveaux sels préparés suivant la méthode de Madrell, c'est-à-dire en dissolvant au rouge sombre des sulfates métalliques dans un excès d'acide métaphosphorique et laissant refroidir lentement.

Phosphate de lanthane $La^2O^3,5P^2O^5$. — Lamelles hyalines, mesurables, de densité 3,214. M. Morton a fait une détermination cristallographique : prisme clinorhombique, presque orthorombique $a : b : c = 1,446 : 1 : 0,959$; $\beta = 89°28'$. Faces p, dominante, m, $b^{1/2}$, $d^{1/2}$, e^1, h^1, g^1, $a^{5/7}$, $o^{5/7}$.

Phosphate céreux $Ce^2O^3,5P^2O^5$. — S'obtient de même en cristaux microscopiques, non mesurables ; densité, 3,272.

Les deux sels précédents sont tout à fait insolubles dans les acides, même concentrés ; ils sont infusibles au chalumeau. Par leur formule, leur forme cristalline et leur volume moléculaire, ils correspondent isomorphiquement avec les phosphates acides de didyme ou de samarium décrits par Clève ; tous ces phosphates rentrent dans la série $M^2O^3,5P^2O^5$.

Phosphate d'uranyle $UO^3,2P^2O^5$. — Lamelles microscopiques rectangulaires, de couleur verte, ayant pour densité 3,818. Infusible, inattaquable aux acides.

Métaphosphate ferrique $Fe^2O^3,3P^2O^5$. — Sel blanc, de densité 3,02.

Métaphospate chromique $Cr^2O^3,3P^2O^5$. — Sel vert, de densité 2,974.

Métaphosphate d'aluminium $Al^2O^3,3P^2O^5$. — Sel blanc, de densité 2,779.

Ces trois sels, déjà étudiés par Madrell, sont infusibles au chalumeau et inattaquables aux acides, sauf le sel ferrique, qui est un peu attaqué par l'acide sulfurique concentré.

Pyrophosphate d'yttrium $2Y^2O^3,3P^2O^5$. — Ce corps exige, pour prendre naissance, une fusion prolongée à haute température ; c'est une poudre blanche, formée de lamelles hexagonales, infusible, inattaquable aux acides. Densité, 3,059.

Métaphosphate de thorium $ThO^2,2P^2O^5$. — Poudre blanche, formée de petites lamelles rectangulaires, infusible, inattaquable aux acides. Densité, 3,922.

L'auteur n'a pas réussi à préparer de phosphate de zirconium, en suivant le prodédé indiqué. Il rappelle que, cependant, MM. Hautefeuille et Margottet (*C. R.*, t. **102**, p. 1017; *Bull.*, t. **40**, p. 286, et t. **41**, p. 415) ont obtenu, en fondant de la silice avec de l'acide métaphosphorique, des pyrophosphates de silicium, de zirconium, de titane et d'étain, RO^2,P^2O^5.

L'action de l'acide métaphosphorique sur les oxydes ou sels métalliques, au rouge, fournit en résumé les séries suivantes : 1° anhydro-sels plus acides que les métaphosphates, dérivant soit de $3H^2O,5P^2O^5$ (lanthane, cérium, didyme, samarium (soit de $H^2O,2P^2O^5$ (uranyle); 2° métaphosphates (ferricum, chrome, aluminium, thorium); 3° pyrophosphates (yttrium, silicium, etc.).

L. B.

Sur la solubilité du verre dans l'eau; F. MYLIUS et F. FŒRSTER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1092). — Les auteurs ont fait bouillir avec de l'eau distillée, pendant plusieurs heures, au réfrigérant ascendant, des échantillons d'un grand nombre de verres réduits en fragments d'un diamètre sensiblement uniforme et ont dosé les portions dissoutes. Ils ont fait aussi des essais au sujet de la solubibité dans l'eau froide, laquelle est très faible. Ils étudient successivement les verres solubles (silicates de potassium ou de sodium), des séries progressives de verres allant de $K^2O.3SiO^2$ ou $Na^2O.3SiO^2$ à $K^2O.CaO.6SiO^2$ ou $Na^2O.CaO.6SiO^2$, par accroissement successif de la chaux; enfin, un assez grand nombre de verres ou cristaux du commerce. Nous donnons seulement ici les conclusions des auteurs :

1° Les verres solubles sont décomposés par l'eau en alcali libre et silice; une partie de cette dernière, variable suivant le temps, la concentration et la température, est hydratée par l'alcali et reste dissoute ;

2° Les verres à base de potasse sont bien plus solubles que ceux à base de soude; mais à mesure que la quantité de chaux augmente, la différence de solubilité entre les deux sortes de verres s'évanouit ;

3° Les alcalis sont retenus dans le verre par la chaux, aussi bien que par la silice; les verres renferment de vrais silicates doubles alcalino-calciques;

4° Parmi tous les verres, ceux à base de plomb (cristal) sont les moins solubles dans l'eau chaude (pure, bien entendu);

5° L'ordre de facilité d'attaque des différents verres par l'eau chaude n'est pas la même que par l'eau froide. L. B.

Sur des combinaisons organiques du bore; S. RIDEAL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 992). — L'auteur était depuis plusieurs années occupé à chercher un mode avantageux de préparation des chlorure, bromure, etc., de bore, lorsque M. Gattermann a fait connaître (*Ibid.*, p. 186; *Bull.*, 3e s., t. **1er**, p. 719) un procédé extrêmement commode. L'auteur indique dans cette note quelques-unes des observations qu'il a faites lui-même au sujet de la réaction des composés halogénés du bore sur les alcalis organiques.

On sait que ces composés halogénés forment avec l'ammoniaque des produits d'addition : ainsi on connaît le dérivé $BoFl^3,AzH^3$ solide et les deux dérivés liquides $BoFl^3,2AzH^3$ et $BoFl^3,3AzH^3$.

Le chlorure de bore réagit vivement sur l'aniline, avec dégagement d'acide chlorhydrique et formation d'un corps blanc, insoluble dans l'éther, fusible vers 175°, répondant à la formule $C^6H^5Az{=}BoCl$. Le bromure de bore réagit de même sur l'aniline, même en solution chloroformique.

Le bromure de bore attaque très vivement la quinoléine, avec dégagement d'acide bromhydrique et formation d'un liquide sirupeux blanc-rougeâtre, qui ne tarde pas à se concréter et qui rougit à l'air. Le bromure de bore réagit aussi sur la pyridine, l'éthylamine, les di- et triméthylamines. Mais il n'a pas d'action, du moins à froid, sur les amides, comme l'urée, la sulfo-urée, l'oxamide.

Le fluorure de bore donne avec l'aniline un corps blanc que l'eau décompose avec formation d'acide fluorhydrique. Ce corps est soluble dans l'esprit de bois, mais non dans l'éther, l'éther de pétrole, le chloroforme ou la benzine. Lorsqu'il est parfaitement desséché, il ne donne pas avec l'acide sulfurique de dégagement d'acide fluorhydrique; mais, en présence de l'acide sulfurique et du sable, il fournit du fluorure de silicium. L. B.

Sur quelques sels de magnésium; G. WYROUBOFF (*Bull. soc. min.*, t. **12**, p. 60). — L'auteur décrit quelques hydrates nouveaux formés par le sulfate de magnésium et les sels analogues, chromate et molybdate.

I. *Chromate de magnésium.* — On ne connaissait jusqu'ici que l'hydrate à $7H^2O$, isomorphe avec le sulfate ordinaire. En faisant cristalliser au-dessus de 30°, on obtient très facilement un hydrate $MgCrO^4,5H^2O$, beaucoup plus stable, non efflorescent, isomorphe avec les sulfates et séléniates de cuivre ou de manganèse. Ce sel forme d'assez gros cristaux jaunes qui, à 120°, perdent trois molé-

cules d'eau, mais n'en peuvent perdre davantage par la chaleur sans subir une décomposition plus profonde. Il est excessivement soluble dans l'eau ; sa densité est 1,954. Prismes anorthiques $a : b : c = 0,5883 : 1 : 0,5348$; $\alpha = 76°9'$; $\beta = 97°17'$; $\gamma = 108°14'$; faces $h^1 g^1 m\ t\ e^1 e^{1/2} b^{1/2}$.

II. *Molybdate de magnésium.* — Déjà étudié par MM. Struve, Delafontaine et Ullik; s'obtient avec 5 ou $7H^2O$. L'auteur dit que l'hydrate à $5H^2O$ ne se forme qu'au-dessus de 30° et l'hydrate à $7H^2O$ au-desscus. Pour avoir les sels purs, il faut avoir bien soin que l'acide molybdique soit exempt d'ammoniaque, sans quoi les sels sont souillés de molybdate ammoniaco-magnésien et peu distincts.

L'hydrate à $5H^2O$ perd 3 molécules d'eau à 120° et le reste vers le rouge. La densité du sel est 2,208. Les cristaux atteignent quelques millimètres et sont généralement assez mal formés. Prismes anorthiques $a : b : c = 0,5264 : 1 : 0,5732$; $\alpha = 80°43'$; $\beta = 98°52'$; $\gamma = 107°28'$; faces $ph^1\ ti^{1/2} c^{1/2} c^{1/4}$; macles i^1.

III. *Sulfate de magnésium.* — Au-dessus de 50°, on obtient d'une solution aqueuse l'hydrate à $6H^2O$, décrit par M. de Marignac, en prismes clinorhombiques. Si l'on ajoute une certaine quantité d'acide sulfurique, on obtient le sel à $6H^2O$ à des températures plus basses, et au-dessus on voit se former un nouvel hydrate à $4H^2O$. Ces deux hydrates à 6 et $4H^2O$ forment des cristaux qui se ternissent très rapidement à l'air, en absorbant l'humidité et se recouvrant d'une croûte de très fines aiguilles de l'hydrate habituel à $7H^2O$. L'auteur fait connaître les propriétés optiques du sel à $6H^2O$, puis il décrit l'espèce nouvelle $MgSO^4,4H^2O$. Ce corps est isomorphe avec les sulfates de manganèse, zinc et fer $MSO^4,4H^2O$. Il forme des prismes clinorhombiques, presque orthorhombiques, avec les faces pmh^3. On a $h^3\ h^3 = 131°20'$; $mh^3 = 162°40'$; $ph^3 = 90°10'$.

Entre les deux hydrates précédents, on devrait trouver $MgSO^4,5H^2O$ isomorphe avec le sulfate de cuivre. L'auteur a réussi à l'obtenir en beaux cristaux; dans une prochaine note (voir la note suivante), il en décrira le mode de préparation et les propriétés.

L. B.

Sur quelques sulfates de la série magnésienne ; G. WYROUBOFF (*Bull. soc. min.*, t. **12**, p. 306). — Lorsque à la solution aqueuse d'un sulfate simple de la série magnésienne on ajoute une certaine quantité d'acide sulfurique, et qu'on évapore à 40-50°, on obtient, au lieu de l'hydrate habituel, un hydrate in-

férieur. (La quantité de H^2SO^4 doit être comprise entre le quart et la moitié du poids du sel supposé à 7 H^2O.)

Par exemple, avec le sulfate de magnésium, on obtient d'abord de gros cristaux clinorhombiques de $MgSO^4,6H^2O$; ceux-ci se détruisent progressivement pour faire place à de belles aiguilles de l'hydrate à $5H^2O$ (espèce nouvelle), puis à de gros prismes de l'hydrate à $4H^2O$ (voir la note précédente). Enfin, si l'on poursuit l'évaporation, on voit se déposer des croûtes blanches de $MgSO^4,H^2O$ (kiesérite).

L'auteur décrit quelques-uns de ces hydrates des sulfates de la série magnésienne ; il compare notamment les propriétés optiques des sulfates et séléniates à $6H^2O$. Nous nous bornerons à la description des deux sels suivants :

Sulfate de magnésium, $MgSO^4,5H^2O$. — Si l'on part de 100 grammes environ du sel ordinaire, on arrive aisément, comme il vient d'être dit, à obtenir cet hydrate en cristaux de 1 centimètre de longueur et de quelques millimètres d'épaisseur. Ces cristaux sont très brillants, mais se ternissent assez rapidement à l'air en absorbant l'humidité ; ce sont des prismes anorthiques parfaitement isomorphes avec le sulfate de cuivre. On a $a : b : c = 0,6021 : 1 : 0,5604$; $\alpha = 75°5'$; $\beta = 93°31'$; $\gamma = 108°58'$. Faces $h^1 b^{1/2} g^1 m t e^1 (b^1 d^{1/3} g^1) i^1$. Densité, 1,718.

Sulfate de zinc, $ZnSO^4,6H^2O$. — Décrit en partie par M. de Marignac. L'auteur en donne une description cristallographique complète ; ce sont des prismes clinorhombiques isomorphes avec le sulfate de magnésium correspondant. On a $a : b : c = 1,3847 : 1 : 1,6758$; $\beta = 81°48'$.

Faces $p a^1 a^{1/2} m d^{1/2} b^{1/2} b^1 b^{1/4}$; macles p. L. B.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les dérivés thionés de l'acétone; E. FROMM et E. BAUMANN (*D. ch. Ges.*, t. **22**, p. 1035). — *Trithioacétone.* — On obtient cette combinaison en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans un mélange bien refroidi d'acide chlorhydrique et d'acétone ; lorsque l'hydrogène sulfuré n'est plus absorbé, on étend par de l'eau, et il se dépose une huile lourde, qu'on purifie par cristallisation avec la vapeur d'eau. Cette huile se concrète par le refroidissement et cristallise dans l'alcool en

longues aiguilles fusibles à 24°. Elle constitue la *trithio-acétone*, qui bout à 225-230° à la pression ordinaire en se décomposant en partie, et à 130° sous la pression de 13 millimètres, sans décomposition.

L'auteur en a déterminé le poids moléculaire, qui correspond à celui de la formule brute $C^9H^{18}S^3$.

La trithio-acétone est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme et l'alcool. Sa solution alcoolique est d'abord colorée en jaune par addition d'acétate de plomb, puis précipitée.

Elle donne par oxydation en solution dans la benzine ou le chloroforme et au moyen du permanganate de potassium une sulfone correspondant à la formule d'un *pentoxyde de trithio-acétone* $C^9H^{18}S^3O^5$. Ce pentoxyde ne présente pas de point de fusion bien déterminé; il commence à se ramollir vers 230°, sans fondre complètement; c'est une combinaison très stable, qui présente beaucoup d'analogie avec le produit d'oxydation de dithio-acétone préparée par Autenrieth, la *tétraméthyldiméthylènedisulfone*

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C<\begin{matrix}SO^2\\SO^2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}.$$

La formation d'un produit d'oxydation $C^9H^{18}S^3O^5$, au moyen de la trithio-acétone, présente de l'intérêt en ce sens qu'elle montre l'analogie de ce composé et de la trithio-aldéhyde, qui fournit également par l'oxydation un pentoxyde.

Il est probable d'après cela que, dans la trithio-acétone, les atomes de soufre sont chacun liés à deux atomes de carbone, et que sa constitution peut être représentée par le schéma suivant :

```
(CH³)²=C-S-C=(CH³)²
       |   |
       S-C-S        .
         ||
       (CH³)²
```

Lorsqu'on chauffe longtemps la trithio-acétone à la température de l'ébullition, elle se transforme peu à peu en une substance bouillant de 180 à 190°, et qui n'est autre que la *dithio-acétone* $C^6H^{12}S^2$. Les auteurs n'ont pas observé la formation d'isomères de la trithio-acétone, comme c'est le cas pour la trithio-aldéhyde.

Tétrathiopentone $C^{15}H^{28}S^4$. — Il se forme, en même temps que la trithio-acétone (dont le rendement est de 50-70 0/0 de l'acétone employée), des produits plus volatils doués d'une odeur repoussante et une substance moins volatile. Cette dernière, qui peut être facilement purifiée, cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, dont

le point de fusion est à 171°; elle se sublime sans décomposition et constitue la *tétrathiopentone* $C^{15}H^{28}S^4$, qui prend naissance d'après l'équation :

$$5(C^3H^6O) + 4H^2S = C^{15}H^{28}S^4 + 5H^2O.$$

Il est aussi possible qu'elle se forme par condensation de deux molécules de *dithio-acétone* avec une molécule d'acétone :

$$2(C^6H^{12}S^2) + C^3H^6O = C^{15}H^{28}S^4 + H^2O.$$

La tétrathiopentone est insoluble dans l'eau, assez facilement soluble dans l'éther et l'alcool.

On peut l'obtenir en plus grande quantité en faisant passer dans le mélange d'acétone et d'acide chlorhydrique, en même temps que l'hydrogène sulfuré, de l'acide chlorhydrique gazeux; il s'en forme dans ces conditions environ 16 0/0 du poids de l'acétone.

F. R.

Synthèse des acides acétoniques par l'action des chlorures acides sur le propionitrile en présence de chlorure d'aluminium; R. OTTO et J. TRÖGER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1455). — Lorsqu'on fait réagir les chlorures acides sur les nitriles des acides gras, en présence de chlorure d'aluminium, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se forme un nitrile d'acide acétonique d'après l'équation :

$$C^nH^{2n+1}CAz + C^nH^{2n-1}OCl = HCl + C^nH^{2n}.C^nH^{2n-1}O.CAz.$$

En opérant avec le propionitrile et le chlorure de propionyle, les auteurs ont obtenu l'amide d'un acide (probablement α) propionylpropionique, laquelle cristallise en petites aiguilles soyeuses, fusibles à 152-153°, peu solubles dans l'eau froide, assez facilement solubles dans l'eau chaude, ainsi que dans l'alcool et l'éther.

Ce composé ne doit pas préexister dans le produit de la réaction, mais il faut le considérer comme provenant de l'action de l'eau sur le nitrile, qui prend naissance en vertu de l'équation :

$$CH^3.CH^2CAz + Cl.CO.CH^2CH^3 = HCl + CH^3\text{-}\underset{\displaystyle CAz}{\underset{|}{C}H}\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^3.$$

F. R.

Nouvelles recherches sur les amines des séries méthylique et éthylique; A. W. HOFMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 699). — Les propriétés physiques de ces amines ne sont pas encore connues avec certitude. Les recherches actuelles ont été faites en opérant sur 100 centimètres cubes environ de chaque base absolument pure.

Méthylamine. — Volume spécifique, 0,699 à — 10°8; bout

à — 6° ; — 5°,5 ; pression barométrique, 768,35 ; durée de l'expérience, vingt-cinq minutes ; température extérieure, 4°.

Diméthylamine. — Volume spécifique, 0,6865 à — 5°,8 ; distille à 7°,2, 7°,3 ; pression barométrique, 764,1 ; durée de l'expérience, vingt minutes ; température extérieure, — 5°,8.

Triméthylamine. — Volume spécifique, 0,662 à — 5°,2 ; bout à 3°,2 ; 3°,8 ; pression barométrique, 764,6 ; durée de l'expérience, vingt minutes ; température extérieure, — 5°,2.

Ces trois bases sont liquides à — 75° et sous une pression de 10 millimètres.

Ethylamine. — Volume spécifique, 0,708 à — 2° ; bout à 18°,7 ; pression, 768,35 ; température extérieure, 4°.

Diéthylamine. — Volume spécifique, 0,7107 à 15°; bout à 55°,5 ; 56° ; pression barométrique, 767,8 ; température extérieure, 20° ; durée de l'expérience, quinze minutes.

Cette base est solide à — 50°, mais les cristaux formés ainsi disparaissent complètement à — 40°.

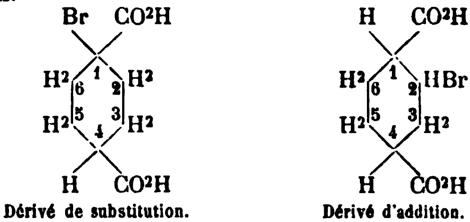
Triéthylamine. — Volume spécifique, 0,735 à 15° ; distille à 89-90° ; baromètre, 767,8 ; température extérieure, 20° ; durée de l'expérience, dix-huit minutes.

Cette base est encore liquide à — 75°, sous une pression de 10 millimètres. CH. C.

Sur la constitution de la benzine (I) ; **Ad. BÆYER** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **245**, p. 103 à 190 et t. **251**, p. 257 à 311). — La base de ce mémoire est l'étude des dérivés de réduction de l'acide téréphtalique, dérivés que l'auteur a déjà fait connaître en partie, ainsi que les déductions théoriques qu'elle provoque (*Bull.*, t. **46**, p. 709). Il a déjà été établi, par la transformation de l'acide succinosuccinique en acide dioxytéréphtalique (t. **46**, p. 832), que les dérivés de l'hexaméthylène peuvent fournir des dérivés de la benzine ; la synthèse de la phloroglucine par le sodiummalonate d'éthyle (t. **46**, p. 440) en est une autre preuve. Ces relations entre l'hexaméthylène et la benzine écartent pour cette dernière la structure prismatique, mais il reste à établir comment, dans la forme hexagonale, s'oriente la quatrième valence du carbone, celui-ci en échangeant deux avec les carbones voisins pour produire la chaîne fermée, et un troisième avec l'hydrogène.

Les acides di-, tétra- et hexahydrotéréphtaliques, qui résultent de l'hydrogénation successive de l'acide téréphtalique, ne possèdent plus le caractère de dérivés benziniques, quoique constituant une chaîne fermée. L'acide hexahydrotéréphtalique est en réalité l'acide

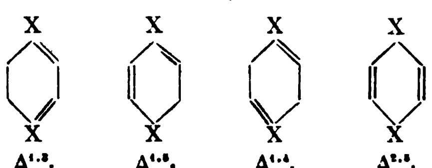
hexaméthylène-paradicarbonique et se comporte comme un acide saturé de la série grasse ; il n'est pas oxydé à froid par MnO^4K ; le brome n'y agit qu'à chaud et par substitution ; dans les dérivés bromé et dibromé chaque atome doit occuper, suivant le mode de substitution dans les combinaisons de la série grasse, la position α par rapport à CO^2. Le dérivé monobromé obtenu par fixation de HBr sur le tétrahydracide est tout différent de celui fourni par substitution.



Dérivé de substitution. Dérivé d'addition.

La potasse alcoolique, en agissant sur ces dérivés monobromés, donne naissance au même acide tétrahydrotéréphtalique, dans lequel la double liaison existant dans celui-ci doit se trouver entre les positions 1 et 2 (CO^2H occupant la position 1). Il pourrait exister un tétrahydracide dans lequel la double liaison occuperait la position 2-3 et résultant de l'acide dihydrotéréphtalique, dans lequel les doubles liaisons sont dans les positions 2-3 et 5-6, cette dernière disparaissant par fixation de H^2.

Les doubles liaisons dans les acides dihydrotéréphtaliques peuvent occuper diverses positions respectives représentant 4 isomères que l'auteur représente par les symboles $\Delta^{1.3}$ etc. : ($X = CO^2H$.)

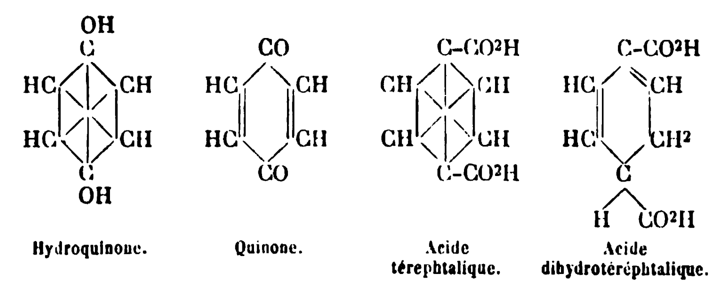


L'acide dihydrotéréphtalique, obtenu par addition de H^2 à l'acide téréphtalique, fixe 2HBr pour donner un acide saturé, qui régénère le dihydracide par l'action de la soude. Il fixe en outre Br^2, et le dibromure produit peut encore fixer HBr. En faisant le même raisonnement que pour le tétra-hydracide, on trouve que ce dihydracide représente la modification $\Delta^{1.5}$.

Le dibromure de cet acide est converti en acide téréphtalique par l'action des alcalis, qui enlèvent 2HBr. Ce dibromure d'addition doit renfermer les 2 atomes de brome dans les positions 1 et 2 ou 5 et 6, et devrait fournir par élimination d'un seul HBr un acide

bromodihydrotéréphtalique stable, acide qui n'a pu être obtenu et dans lequel le brome, étant uni à un atome de carbone dont les 3 autres atomicités sont satisfaites par les carbones voisins, ne pouvait être éliminé de manière à fournir l'acide téréphtalique. L'élimination des 2HBr n'a donc pas lieu dans le sens prévu ; les 2Br sont éliminés simultanément, entraînant sans doute des atomes d'hydrogène voisins. Dans ce cas, on ne comprend pas qu'il s'établisse les trois doubles liaisons de l'hexagone de Kekulé, et il s'ensuit que l'acide téréphtalique doit avoir une constitution toute différente de celle qui est admise. La stabilité de l'acide téréphtalique (avec trois doubles liaisons) à l'égard du permanganate, comparée à celle de l'acide dihydro-, renfermant deux doubles liaisons, et qui est plus oxydable que l'acide tétrahydro, qui n'en renferme plus qu'une, confirme cette conclusion.

Constitution de la benzine. — Au lieu d'envisager dans l'hexagone de la benzine les affinités des carbones comme satisfaites par des doubles liaisons alternantes ou par des liaisons en diagonales, comme dans la formule de Claus, l'auteur admet que la quatrième atomicité de chaque atome est libre, mais tournée vers le centre de la molécule ; elles représentent une force qui tend à rapprocher les atomes du centre, et à entraver l'introduction d'atomes étrangers, tandis qu'une autre force, périphérique, tend à les écarter. Dans la benzine, ces deux forces se feraient équilibre ; mais si deux de ces valences *centrales* se trouvant satisfaites par la fixation d'hydrogène, l'équilibre se trouve détruit, la chaîne fermée se dilate, et les 4 atomicités restées libres, qui ne sont pas constituées à l'*état de benzine*, s'unissent de manière à donner deux doubles liaisons qui, elles, sont plus facilement rompues que l'équilibre primitif. C'est ainsi que s'explique la plus grande stabilité de l'acide téréphtalique et l'analogie des acides dihydro- et tétrahydro- avec les composés non saturés de la série grasse. Les transformations de l'hydroquinone en quinone, de l'acide téréphtalique en dihydrodérivé, sont alors représentées par les schéma :



Hydroquinone. Quinone. Acide téréphtalique. Acide dihydrotéréphtalique.

L'auteur nomme *formule centrique* la formule de la benzine ainsi envisagée.

Isoméries géométriques. — Si l'on suppose 6 atomes de carbone $-\overset{|}{\underset{|}{\bullet}}-$ formant une chaîne fermée dans un plan horizontal et unis entre eux par leurs affinités (l'auteur les nomme *axes*) horizontales, les deux autres axes de chacun d'eux seront dirigés verticalement l'un en haut (*h*), l'autre en bas (*b*). Si ces 6 paires d'axes sont unies à de l'hydrogène, on a l'hexahydrobenzine ou hexaméthylène dont la symétrie écarte toute idée d'une isomérie. Mais si on remplace 1 atome d'hydrogène uni aux premier et quatrième atomes de carbone par un groupe CO^2H, on figurera la formule de l'acide hexahydrotéréphtalique ; on pourra concevoir deux *isoméries géométriques*, suivant que CO^2H sera deux fois en haut ou en bas, ou bien une fois en haut et une fois en bas.

```
          H   X (h ou b)
           \ /
            C
           / \
      H²C /   \ CH²
      H²C \   / CH²
           \ /
            C
           / \
(b ou h)  X   H
```

Ce sont là des isoméries analogues à celle qui distingue les acides fumarique et maléique.

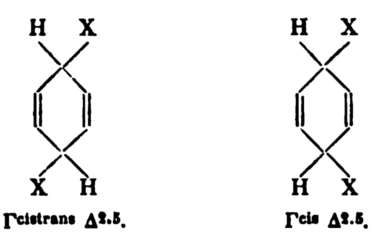
L'acide hexahydrotéréphtalique et ses dérivés bromés offrent des isoméries de cet ordre.

L'un des acides hexahydriques est peu soluble dans l'eau, sublimable, et se présente en prismes courts ; il ressemble donc à l'acide fumarique. L'autre, au contraire, est l'image de l'acide maléique ; il est soluble dans l'eau, fond à 160° et cristallise en cristaux volumineux ; il est moins stable que le premier, dans lequel il se transforme par l'action de HCl à 180°. En outre, dans toute substitution qui affecte le carbone voisin du carboxyle, il y a transformation partielle d'une modification dans l'autre, ce qui n'a pas lieu lorsque la substitution porte sur un autre atome de carbone.

L'acide hydromellitique offre un cas semblable d'isomérie. Nous renverrons, pour plus de détails, au mémoire original dont la seconde partie est consacrée à la description de quelques dérivés de l'acide téréphtalique, description déjà donnée sommairement (t. **46**, p. 712.) ED. W.

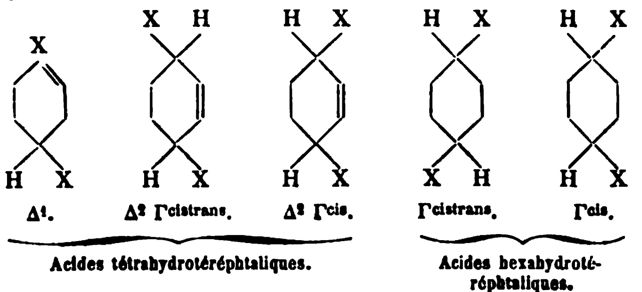
Sur la constitution de la benzine (II); Ad. BÆYER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **251**, p. 257). — L'auteur complète dans ce mémoire la série des acides hydrotéréphtaliques. Les acides non saturés de cette série se comportent entièrement comme ceux de la série grasse et non comme des composés aromatiques. Les isoméries que présentent les divers termes de cette série sont dues les unes à la position des doubles liaisons; les autres sont d'ordre géométrique. Les acides dihydro offrent ainsi 5 isomères, les acides tétrahydro n'en offrent que 3, et les acides hexahydrotéréphtaliques 2; en tout, dix termes aujourd'hui connus.

L'auteur montre d'abord, après une discussion que nous ne pouvons résumer, que les acides di- et tétrahydrotéréphtaliques ne contiennent pas de liaison para interne, mais seulement des liaisons simples et doubles entre carbones voisins (l'acide hexahydrotéréphthalique ne présente que des liaisons simples et fonctionne comme corps saturé). On a indiqué plus haut les dihydracides isomères par position, $\Delta^{1.3}$, etc. De ces acides, celui $\Delta^{2.5}$ présente seul des isoméries géométriques que l'auteur représente par les symboles Γ^{cis} et $\Gamma^{cistrans}$; le terme *cis* indique que les atomes d'hydrogène fixés sur les groupes $C.CO^2H$ (ou X) sont placés tous deux du même côte du plan de l'hexagone, et *cis-trans* qu'ils sont, l'un d'un côté, l'autre du côté opposé.



$\Gamma^{cistrans}$ $\Delta^{2.5}$. Γ^{cis} $\Delta^{2.5}$.

Pour les *tétrahydracides*, ils sont représentés par les symboles :



Δ^1. Δ^2 $\Gamma^{cistrans}$. Δ^2 Γ^{cis}. $\Gamma^{cistrans}$. Γ^{cis}.

Acides tétrahydrotéréphtaliques. Acides hexahydrotéréphtaliques.

Le produit immédiat de l'action de l'amalgame de sodium à froid sur l'acide téréphtalique n'est pas l'acide dihydrogéné $\Delta^{1.4}$, comme l'avait d'abord pensé l'auteur, mais l'acide $\Delta^{2.5}$; l'acide $\Delta^{1.4}$ résulte d'une transposition moléculaire sous l'influence de la soude à chaud. On empêche cette transformation en refroidissant et en saturant la soude formée par CO^2. Les acides $\Delta^{2.5}$ *cis* et *cistrans* se forment simultanément, l'un plus soluble que l'autre, mais n'offrant aucune différence chimique. Les 3 autres dihydracides ne comportent pas de semblables modifications.

L'acide $\Delta^{2.5}$ ne fixe pas directement à froid une nouvelle molécule d'hydrogène, les doubles liaisons n'étant pas en rapport immédiat avec le carboxyle. Mais il fixe facilement $2Br^2$, ainsi que ses éthers.

Les deux atomes d'hydrogène qui se sont fixés à côté des carboxyles ne sont retenus que très faiblement. Ainsi l'éther méthylique $\Delta^{2.5}$, qui fond à 77°, se transforme après quelques heures à 100° en acide téréphtalique en perdant H^2. L'acide libre est facilement oxydé par le permanganate; il réduit le nitrate d'argent ammoniacal. Les dihydracides isomères ne présentent pas ces caractères (seul l'acide $\Delta^{1.5}$ réduit lentement le nitrate d'argent). Enfin, l'acide $\Delta^{2.5}$ possède une forte tendance, comme on l'a vu, à se transformer en $\Delta^{1.5}$.

L'acide $\Delta^{1.5}$ est lentement converti par la soude en excès en $\Delta^{1.4}$. Il est très facilement converti en acide tétrahydrotéréphtalique par l'amalgame de sodium.

L'acide $\Delta^{1.4}$ est le plus stable des 5 isomères. Il fixe Br^2 pour donner un acide *para* dibromé. L'acide $\Delta^{1.3}$ (résultant de l'action de la potasse alcoolique sur l'acide hexahydrotéréphtalique $\alpha\alpha$ dibromé ou sur le dibromure du tétrahydracide Δ^2) en fixant le brome donne un dérivé deux fois *ortho*.

Le tétrahydracide Δ^2 se forme par hydrogénation de $\Delta^{1.3}$ et de $\Delta^{1.5}$, tandis que l'acide Δ^1 résulte de l'hydrogénation de $\Delta^{1.4}$. Quant aux discussions de ces divers points et à la comparaison des relations ci-dessus avec celles que présentent les acides non saturés de la série grasse (acides crotoniques, acide hydromuconique, etc.), elles échappent à une analyse sommaire.

Propriétés physiques des acides hydrotéréphtaliques. — La solubilité dans l'eau dépend de la position qu'occupent les doubles liaisons. Dans la position β (1) la solubilité est augmentée; dans la

(1) La lettre β représente les positions éloignées de $C.CO^2H$, la lettre α celles qui sont contiguës.

position α elle est diminuée. Voici ces solubilités dans l'eau froide :

	Parties.
Acide hexahydrique, soluble dans	1000
Acide tétra Δ^1 (position α)...................	4000
Acide tétra Δ^2 (position β)...................	600
Acide dihydro $\Delta^{1.3}$ (positions αα).............	19000
Acide dihydro $\Delta^{1.4}$ (positions αα).............	17000
Acide dihydro $\Delta^{1.5}$ (positions α et β)..........	2400
Acide dihydro $\Delta^{2.5}$ (positions ββ).............	303
Acide téréphtalique.........................	67000

Le point de fusion est abaissé lorsque la double liaison occupe la position β ; il est plus élevé avec la position α. Voici les points de fusion des éthers méthyliques de ces acides :

Éther hexahydro, fond à	71°
Éther tétra Δ^1, fond à.........................	39
Éther tétra Δ^2, fond vers.....................	+3
Éther dihydro $\Delta^{1.3}$, fond à....................	130
Éther dihydro $\Delta^{1.5}$, fond à....................	85
Éther dihydro $\Delta^{1.4}$, fond à....................	40
Éther dihydro $\Delta^{2.5}$, fond à....................	77
Éther téréphtalique..........................	140

La combinaison symétrique ββ fond plus haut que la combinaison α.β.

Constitution de la benzine. — L'auteur avait, dès son premier mémoire, envisagé la formule de Kekulé comme insuffisante pour expliquer certains faits, en raison des doubles liaisons qu'elle présente, ces doubles liaisons faisant prévoir une oxydation facile, ce qui n'est pas le cas pour la benzine, mais bien pour les dérivés hydrotéréphtaliques où ces doubles liaisons sont incontestables. Mais si l'on envisage le stilbène et le phénanthrène qui renferment tous deux une double liaison reliant les deux noyaux

-CH=CH-   -CH=CH-

Stilbène.   Phénanthrène.

on voit, ainsi que l'a constaté l'auteur, que le stilbène est oxydé à froid avec une grande facilité par le permanganate, avec formation de benzaldéhyde, tandis que le phénanthrène reste tout à fait inaltéré. Mais dans le phénanthrène, le groupe CH = CH appartient à une chaîne fermée. L'inaltérabilité de la benzine peut être attribuée à la même cause, et il n'y a pas de raison pour y admettre,

avec Kekulé, les doubles liaisons. La formule de Dewar, qui offre deux doubles liaisons et une liaison *para* intérieure, rend bien compte aussi de l'hydrogénation de l'acide téréphtalique.

Acide dihydrotéréphtalique $\Delta^{2.5}$. — Pour le préparer on saponifie 5 grammes d'éther téréphtalique par 12 grammes de soude de 1,22 de densité ; on chasse l'alcool formé, on étend d'eau jusqu'à 60 centimètres cubes, on sature la soude libre par CO^2, on refroidit jusqu'à coagulation partielle et on ajoute à la solution 60 grammes d'amalgame à 3 0/0 de sodium en continuant le courant de gaz carbonique. La réduction est achevée en une demi-heure. On a vu plus haut comment on sépare les isomères *cis* et *cis-trans*. L'acide $\Delta^{2.5}\,\Gamma^{cistrans}$ cristallise par le refroidissement lent de sa solution aqueuse en prismes clinorhombiques (mesures de M. Muthmann). Il ne fond pas à 270°; chauffé plus fort, il fond avec effervescence et se transforme en acide téréphtalique. Son *sel de baryum* est soluble et cristallise en lamelles. L'éther méthylique fond à 70°, mais se convertit peu à peu en éther téréphtalique fusible à 140°.

L'*acide* $\Delta^{2.5}\,\Gamma^{cis}$ qui reste dans les eaux-mères du précédent est très soluble dans l'eau bouillante et s'en dépose en tables par un refroidissement rapide; il n'exige que 10 parties d'eau froide pour se dissoudre. Ses réactions, déjà mentionnées plus haut, sont les mêmes que celles de son isomère géométrique. Ses sels sont très solubles; celui de baryum cristallise en aiguilles plumeuses; le sel d'argent se dépose en aiguilles.

Acide dihydrotéréphtalique 1.5. — Il se forme lorsqu'on chauffe au bain-marie la solution aqueuse des acides $\Delta^{2.5}$ et se dépose en cristaux grenus beaucoup moins solubles (130 parties eau bouillante, 2,400 parties eau froide). Son point de fusion n'a pu être établi; il se transforme partiellement en acide téréphtalique lorsqu'on le fond brusquement. Son sel de baryum est assez soluble et cristallise bien. Le sel d'argent se dépose en aiguilles lorsqu'on neutralise par l'ammoniaque une solution chaude de l'acide additionnée de nitrate d'argent; avec un excès d'ammoniaque il y a dissolution de sel et réduction d'argent métallique. L'éther méthylique cristallise en prismes dans la ligroïne et fond à 41-43°. Le brome n'agit pas sur cet acide sec, mais il y a fixation si l'on arrose l'acide d'éther. L'acide fixe HBr (en solution aqueuse) à 120°. L'amalgame de sodium le convertit en tétrahydracide Δ^2.

Acide $\Delta^{1.3}$. — Il ne se forme que par l'action de la potasse alcoolique sur les acides hexahydro-dibromés, de préférence le dibromure de l'acide tétrahydro Δ^2 qu'on fait digérer avec de la potasse

alcoolique très concentrée, finalement au bain-marie. L'acide $\Delta^{1.3}$ se précipite par la neutralisation de la solution alcaline en flocons très peu solubles, qui cristallisent dans l'eau bouillante en octaèdres et prismes microscopiques. Le permanganate l'oxyde, mais sans donner d'acide téréphtalique. La soude caustique le transforme en acide $\Delta^{1.4}$. L'*éther méthylique* $\Delta^{1.3}$ cristallise dans l'éther en tables volumineuses clinorhombiques (mesures de M. Muthmann) fusibles à 85°.

Acide tétrahydrotéréphtalique Δ^{2}. — On l'obtient par hydrogénation de l'acide $\Delta^{1.3}$, de l'acide $\Delta^{1.5}$ ou de l'acide 2.3 dibromohexahydrotéréphtalique (ce dernier à l'aide de la poudre de zinc et de l'acide acétique). Les deux isomères géométriques se produisent simultanément. L'acide Δ^{2} $\Gamma^{cistrans}$ est soluble dans 588 parties d'eau froide et se dépose par évaporation en cristaux rhomboédriques. Le sel de baryum est assez soluble et cristallisable. Le sel d'argent se précipite en fines aiguilles inaltérables à chaud. L'*amide* cristallise en fines aiguilles du type tétragonal (l'isomère Γ^{cis} est en cristaux orthorhombiques doués de propriétés optiques toutes différentes). L'éther méthylique, fusible à 8°, ne cristallise que difficilement. L'acide $\Delta^{2}\Gamma^{cis}$ est soluble dans 37 parties d'eau froide et en toutes proportions dans l'eau bouillante; cristallisé lentement, il forme des cristaux ressemblant au cristal de roche. Il fond à 150-155°. Le sel de baryum est gommeux; le sel d'argent est amorphe. L'éther méthylique et son bromure sont incristallisables.

Les deux acides Δ^{2} sont convertis en acide Δ^{1} (déjà décrit) par l'action de la soude caustique. Ils donnent le même acide dibromé 2.3 que celui qui se forme par fixation de HBr sur $\Delta^{1.5}$.

ED. W.

Sur les azoxytoluènes; J.-V. JANOVSKY (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1172). — Dans une précédente communication (*Bull.*, 3e série, t. I, p. 812) l'auteur avait émis parmi plusieurs hypothèses sur la constitution des deux azoxytoluènes dérivés du p.-nitrotoluène l'opinion qu'ils possèdent une structure différente de celle de l'azoxybenzine. Les recherches dont il rend compte confirment cette opinion et lui font supposer que l'atome d'oxygène n'est pas lié à deux atomes d'azote. Les deux azoxytoluènes, traités en solution alcoolique par l'étain et l'acide chlorhydrique fumant, lui ont fourni de la paratoluidine.

Tandis que l'azoxybenzine en solution alcoolique, traitée par le bichlorure d'étain, n'est pas attaquée à froid, mais se scinde immé-

diatement à chaud pour donner de l'aniline, l'α-azoxytoluène et le β-azoxytoluène donnent des aiguilles incolores, fusibles à 67 et à 70°, qui ne sont pas de l'hydrazotoluène. Or un composé renfermant un groupement $\underset{\diagdown O \diagup}{-Az{-}Az-}$ devrait donner dans ces conditions de l'azotoluène, de l'hydrazotoluène ou de la p.-toluidine.

Dérivé bromé de l'α-p.-azoxytoluène. — Lorsqu'on fait réagir en quantité théorique le brome sur l'α-azoxytoluène en solution dans l'acide acétique cristallisable, il se forme le *monobromo-azoxytoluène* facilement soluble dans l'alcool et l'éther de pétrole à chaud, ainsi que dans l'acétone et l'éther à froid, fusible à 93°. Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, ce dérivé fournit du chlorhydrate de p.-toluidine et du chlorhydrate de m.-bromotoluidine. Le brome se trouve donc dans la position suivante :

$$CH^3\langle\ \rangle Az-Az\langle\ \rangle CH^3 \quad (\text{Az-Az pontés par O ; Br sur le second noyau})$$

Dérivé bromé du β-p.-azoxytoluène. — Le *monobromo-β-azoxytoluène*, préparé comme ci-dessus, cristallise en prismes jaunes, fusibles à 88° ; il est facilement soluble dans l'éther, l'acétone, peu soluble dans l'alcool. Il fournit par réduction du chlorhydrate d'ortho-bromo-paratoluidine, en sorte que sa constitution doit être :

$$CH^3\langle\ \rangle Az-Az\langle\ \rangle CH^3 \quad (\text{Az-Az pontés par O ; Br sur le second noyau})$$

L'acide nitrique de poids spécifique de 1.4 fournit avec l'α-azoxytoluène un dérivé mononitré en prismes jaune d'or, fusibles à 51°, et avec le β-azoxytoluène un dérivé en aiguilles rouges, fusibles à 82°.

Les deux azoxytoluènes, traités par l'acide nitrique fumant, donnent un même dérivé nitré, fusible à 195-196°. F. R.

Action du soufre sur la p.-toluidine; Arthur G. GREEN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 968). — L'auteur, qui a découvert la matière colorante connue sous le nom de « primuline », laquelle appartient à une nouvelle classe de combinaisons qu'il étudie depuis deux ans, se voit forcé, par les publications récentes sur le même sujet, de faire part de quelques-uns de ses résultats.

La *déhydrothiotoluidine* $C^{14}H^{12}Az^2S$, qui prend naissance en même temps que la base de la primuline lorsqu'on chauffe la para-

toluidine (2 mol.) avec du soufre (4 at.), peut être retirée du produit de la réaction au moyen de l'acide chlorhydrique étendu, précipitation par la soude caustique et cristallisation dans l'alcool amylique. Ce composé cristallise en longues aiguilles jaunes fusibles vers 191° et distille sans décomposition vers 434°. Il est très facilement soluble dans l'acide acétique, peu soluble dans l'eau chaude. Son dérivé acétylique $C^{14}H^{10}S.Az-(Az.H.COCH^3)$ est en cristaux prismatiques fusibles à 227°; il est peu soluble dans l'acide acétique, presque insoluble dans l'alcool.

Dérivé diméthylé $C^{14}H^{10}S.Az.Az(CH^3)^2$. — Feuillets jaunâtres, fusibles à 195-196°.

Les iodure et chlorure de triméthylammonium, dérivés de la déhydrothiotoluidine, sont intéressants en ce sens qu'ils sont doués d'un grand pouvoir colorant.

Acide déhydrothiotoluidinemonosulfoné $C^{14}H^9AzS(AzH^2)SO^3H$. — On l'obtient en ajoutant lentement de l'acide sulfurique fumant à une dissolution de déhydrothiotoluidine dans 5 parties d'acide sulfurique ordinaire, et chauffant à 50°.

L'acide libre cristallise en aiguilles jaunes avec 1 molécule d'eau, en feuillets orangés avec 2 molécules; il est difficilement soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'eau froide. La déhydrothiotoluidine doit être représentée par la formule $C^{14}H^{10}AzS(AzH^2)$, qu'on peut développer, d'après l'auteur, de la manière suivante :

$$H^2Az.C^6H^3 \begin{matrix} \diagup CH=Az \diagdown \\ \diagdown \; S \; \diagup \end{matrix} C^6H^3.CH^3.$$

Il est probable que le premier produit de l'action du soufre sur la p.-toluidine est la thiotoluidine (sulfure de diamidoditolyle), qui se transforme ensuite par élimination de 4 atomes d'hydrogène en déhydrothiotoluidine. On sait en outre, d'après les propriétés de ce composé, qu'un des atomes d'azote appartient à un groupe amidé, tandis que l'autre a le caractère du nitrile.

Les recherches de l'auteur sur la base de la primuline lui ont permis jusqu'ici de constater seulement qu'elle renferme au moins 28 atomes de carbone. F. R.

Sur la cumylamine; H. GOLDSCHMIDT et A. GESSNER (*D. ch. Ges.*, t. **22**, p. 928). — La cumylamine $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup C^3H^7(1) \\ \diagdown CH^2.AzH^2(4) \end{matrix}$ réagit avec les chlorures diazoïques pour donner des composés monodiazo-amidés de la formule générale $C^6H^5CH^2AzH.Az^2.X$.

La *diazobenzinecumylamine* $C^6H^4<^{C^3H^7}_{CH^2.AzH.Az^2.C^6H^5}$, obtenue par l'action du chlorure de diazobenzine sur la cumylamine, est en feuillets fusibles à 50-51° ; elle est très facilement soluble dans l'éther, un peu moins dans la benzine et l'alcool.

Sa formule de constitution a été établie en la transformant par l'action de l'isocyanate de phényle en urée diazoïque et décomposant celle-ci par l'acide chlorhydrique.

L'urée en question $CO<^{Az<^{Az^2.C^6H^5}_{C^{10}H^{13}}}_{Az<^{H}_{C^6H^5}}$ fond vers 101° ; par ébullition avec 1 partie d'acide chlorhydrique concentré et 2 parties d'eau, il se forme la *phénylcuménylurée* $CO<^{AzH.C^6H^5}_{Az.C^{10}H^{13}}$, et l'on constate l'odeur du cyanate de phényle, puis celle du phénol.

La *p.-diazotoluènecumylamine* est en aiguilles brillantes ou en tables jaunâtres rhomboédriques fusibles à 79° ; elle est facilement soluble dans l'éther, la benzine, l'alcool, un peu moins dans la ligroïne.

L'urée diazoïque correspondante est en aiguilles blanches, fusibles à 124°.

Les auteurs ont encore préparé les dérivés suivants de la cumylamine.

Sulfate acide de cumylamine $C^{10}H^{13}AzH^2.H^2SO^4$. — Feuillets blancs, facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Nitrate de cumylamine $C^{10}H^{13}.AzH^2.HAzO^3$. — Feuillets blancs fusibles à 155-157°, facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Cuménylcarbaminate de cumylamine

$$C^{10}H^{13}AzH.COOH.C^{10}H^{13}AzH^2.$$

Feuillets brillants, fusibles à 97°,5.

Benzoylcumylamine $C^{10}H^{13}AzH.CO.C^6H^5$. — Feuillets nacrés, fusibles vers 96°, facilement solubles dans l'alcool et dans la benzine.

Dicuménytoxamide $\begin{array}{l}CO-AzH.C^{10}H^{13}\\ | \\ CO-AzH.C^{10}H^{13}\end{array}$. — Obtenue par l'action de l'éther oxalique, elle constitue une poudre blanche cristalline, fusible à 181-182°.

Dicuménylurée $CO<^{AzH.C^{10}H^{13}}_{AzH.C^{10}H^{13}}$. — Obtenue par l'action d'une dissolution de phosgène dans la benzine sur la cumylamine, elle se présente en aiguiles incolores fusibles à 118°.

P.-tolylcuménylurée $CO<^{Az.HC^6H^4.CH^3}_{AzH.C^{10}H^{13}}$.—Aiguilles feutrées, fusibles vers 150°, facilement solubles dans l'alcool.

Allylcuménylthio-urée $CS<^{AzH.C^3H^5}_{AzH.C^{10}H^{13}}$. — Huile qui se concrète par le refroidissement, pour fondre ensuite à 47°.

Chlorhydrate de cuménylthiohydantoïne

$$C^{10}H^{13}.Az.C\begin{cases} S—CH^2 \\ \quad | \\ AzH-CO \end{cases}.HCl.$$

Obtenu par l'action de l'acide monochloracétique sur la cuménylthio-urée, il constitue des cristaux incolores, brillants, fusibles entre 225 et 235° en se décomposant. F. R.

Acides pentaméthylbenzoïque et durènecarbonique; O. JACOBSEN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1215). — L'auteur a cherché par un grand nombre de réactions à préparer l'acide pentaméthylbenzoïque; il rend compte des différentes méthodes qu'il a employées dans ce but et qui l'on conduit à la préparation de plusieurs composés nouveaux.

1° *Oxydation de l'hexaméthylbenzine.* — L'hexaméthylbenzine, oxydée au moyen de l'acide nitrique étendu, fournit l'acide *prehnitènedicarbonique* $C^6(CH^3)^4_{(1.2.3.4)}.(COOH)^2_{(5.6)}$, en aiguilles ou prismes fusibles à 249°.

2° L'oxydation de l'*alcool mellithylique* $C^6(CH^3)^5CH^2OH$, fusible à 160°,5, ne donne pas non plus d'acide pentaméthylbenzoïque, mais avec l'acide chromique des acides polybasiques, avec l'acide nitrique des produits nitrés et avec le permanganate de potassium des produits de décomposition totale.

3° *Oxydation de la méthyl-pentaméthyl-phényl-acétone* et *de l'acide pentaméthyl-phényl-glyoxylique.* — La *méthyl-pentaméthylphénylacétone* $C^6(CH^3)^5CO.CH^3$, préparée par l'action du chlorure d'aluminium sur une solution de pentaméthylbenzine dans le chlorure d'acétyle en présence de sulfure de carbone, cristallise dans l'alcool en feuillets nacrés, fusibles à 85°, distillant à 285-286°.

L'acide *pentaméthyl-phénylglyoxylique* $C^6(CH^6)^5CO.COOH$, préparé par l'action du chlorure d'aluminium sur une solution chaude de pentaméthylbenzine dans l'éther éthylique de l'acide chloroxalique, s'obtient aussi facilement par oxydation de l'acétone ci-dessus au moyen du permanganate de potassium et à froid. Cet acide cristallise en prismes jaunes, fusibles à 122°, difficilement solubles dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude.

Le produit in
froid sur l'acide
comme l'avait d
résulte d'une t
à chaud. On e
saturant la so
se forment si
frant aucune d
comportent pa

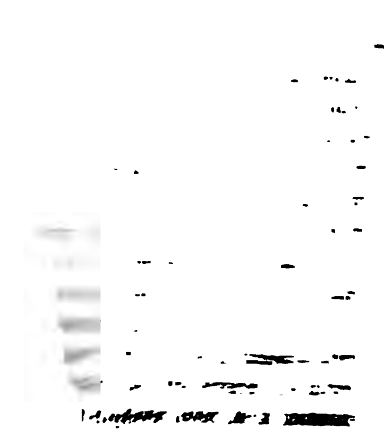
L'acide Δ^{2}
cule d'hydro
immédiat av
ses éthers.

Les deux
boxyles ne
thylique Δ^{2}
à 100° en a
lement oxy
ammoniaca
caractères
Enfin, l'ac
se transfo

L'acide
$\Delta^{1.4}$. Il
lique par

L'acid
donner u
de la p
dibromé
brome d





oolique très concentrée, finalement au bain-marie. L'acide $\Delta^{1.3}$ précipite par la neutralisation de la solution alcaline en flocons s peu solubles, qui cristallisent dans l'eau bouillante en octaèdres prismes microscopiques. Le permanganate l'oxyde, mais sans nner d'acide téréphtalique. La soude caustique le transforme acide $\Delta^{1.4}$. *L'éther méthylique* $\Delta^{1.3}$ cristallise dans l'éther en bles volumineuses clinorhombiques (mesures de M. Muthmann) sibles à 85°.

Acide tétrahydrotéréphtalique Δ^{2}. — On l'obtient par hydrogé- ition de l'acide $\Delta^{1.3}$, de l'acide $\Delta^{1.5}$ ou de l'acide 2.3 dibromo- exahydrotéréphtalique (ce dernier à l'aide de la poudre de zinc et e l'acide acétique). Les deux isomères géométriques se produi- ent simultanément. L'acide Δ^{2} $\Gamma^{cistrans}$ est soluble dans 588 parties 'eau froide et se dépose par évaporation en cristaux rhomboé- riques. Le sel de baryum est assez soluble et cristallisable. Le sel 'argent se précipite en fines aiguilles inaltérables à chaud. *L'amide* ristallise en fines aiguilles du type tétragonal (l'isomère Γ^{cis} est n cristaux orthorhombiques doués de propriétés optiques toutes lifférentes). L'éther méthylique, fusible à 8°, ne cristallise que lifficilement. L'acide Δ^{2} Γ^{cis} est soluble dans 37 parties d'eau roide et en toutes proportions dans l'eau bouillante; cristallisé len- tement, il forme des cristaux ressemblant au cristal de roche. Il fond à 150-155°. Le sel de baryum est gommeux; le sel d'argent est amorphe. L'éther méthylique et son bromure sont incristalli- sables.

Les deux acides Δ^{2} sont convertis en acide Δ^{1} (déjà décrit) par l'action de la soude caustique. Ils donnent le même acide dibromé 2.3 que celui qui se forme par fixation de HBr sur $\Delta^{1.5}$.

ED. W.

Sur les azoxytoluènes; J.-V. JANOVSKY (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1172). — Dans une précédente communication (*Bull.*, 3e série, t. I, p. 812) l'auteur avait émis parmi plusieurs hypothèses sur la constitution des deux azoxytoluènes dérivés du p.-nitrotoluène l'opinion qu'ils possèdent une structure différente de celle de l'azoxybenzine. Les recherches dont il rend compte confirment cette opinion et lui font supposer que l'atome d'oxygène n'est pas lié à deux atomes d'azote. Les deux azoxytoluènes, traités en solution alcoolique par l'étain et l'acide chlorhydrique fumant, lui ont fourni de la paratoluidine.

Tandis que l'azoxybenzine en solution alcoolique, traitée pa bichlorure d'étain, n'est pas attaquée à froid, mais se scinde im

Oxy-éthényl-diamidotoluène

$$CH^3.C^6H^3\begin{matrix} \diagup Az \\ |{>}O \\ \diagdown AzH.C\text{-}CH^3 \end{matrix}.$$

Pour obtenir ce composé il faut avoir soin d'employer une solution de sulfure d'ammonium de la concentration voulue et ne renfermant pas trace de sulfhydrate d'ammoniaque. Après avoir introduit la nitracétotoluide dans le sulfure d'ammonium froid, on évapore l'alcool et l'ammoniaque en partie, on étend avec de l'eau chaude, on filtre, on fait bouillir, on filtre de nouveau, et le dérivé ci-dessus se dépose à l'état cristallin.

L'oxy-éthényldiamidotoluène est soluble dans l'alcool chaud; il cristallise en tables incolores, fusibles à 232-234° en se décomposant. C'est, du reste, un composé très stable; il faut, pour lui enlever son oxygène, le chauffer jusqu'à 270°, mélangé à la poudre de zinc. Il donne, avec les acides, des sels bien cristallisés; son *chlorhydrate* cristallise dans l'acide étendu en prismes incolores, le *sel double de platine* en prismes rouge-aurore, le *nitrate* en longues aiguilles.

Le produit final de la réduction de la nitro-acétotoluide est l'*amido-acétotoluide*, déjà décrite par Boessneck. On l'obtient directement et presque chimiquement pure, par la réduction au moyen du sulfure d'ammonium. F. R.

Sur quelques dérivés de la diphénylamine ; M. SCHÖPFF (*D. ch. Ges.*, t. **22**, p. 900). — On sait que la dinitrobromobenzine $C^6H^3(Br)_{(1)}(AzO^2)_{(2)}(AzO^2)_{(4)}$ réagit très facilement sur les amines aromatiques et leurs dérivés, le brome s'emparant d'un atome d'hydrogène de l'amidogène pour donner des corps du type de la diphénylamine. L'auteur a étendu cette réaction aux amidophénols.

Oxydinitrodiphénylamine $OH.C^6H^4.AzH.C^6H^3(AzO^2)^2$. — On fait digérer pendant cinq heures en vase clos à 130-140° 10 grammes d'orthoamidophénol avec 24 grammes de dinitrobromobenzine, on ajoute de l'eau et on élimine l'excès de dinitrobromobenzine par un courant de vapeur d'eau. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient des cristaux orangés, fusibles à 198-199°, solubles dans les alcalis en rouge foncé.

A côté de ce corps, on obtient une petite quantité d'une substance peu soluble, infusible à 300° et se sublimant en aiguilles d'un rouge grenat, qui est probablement identique au produit obtenu

par G. Fischer en oxydant l'orthoamidophénol par le chlorure de chaux.

Acétoxydinitrodiphénylamine $C^2H^3O-O.C^6H^4.AzH.C^6H^3(AzO^2)^2$. — En chauffant l'oxydinitrodiphénylamine avec 10 grammes d'anhydride acétique, on obtient une substance qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, fusibles à 150°, insolubles dans les alcalis.

Ethoxydinitrodiphénylamine $C^2H^5.O.C^6H^4AzH.C^6H^3(AzO^2)^2$. — On l'obtient par l'action de l'iodure d'éthyle sur le composé sodique de l'oxydinitrodiphénylamine. Elle cristallise en belles aiguilles rouges fusibles à 114°.

Méthoxydinitrodiphénylamine $CH^3O.C^6H^4.AzH.C^6H^3(AzO^2)^2$. — On fait agir la dinitrobromobenzine sur l'anisidine. Ce corps cristallise en aiguille rouges fusibles à 151°.

O.-nitrodiphénylamine $C^6H^5AzH.C^6H^4.AzO^2$. — On chauffe pendant quinze heures dans un appareil à reflux 10 grammes d'aniline et 15 grammes d'orthochloronitrobenzine, on ajoute de l'eau et on distille à l'aide de vapeur d'eau. La nitrodiphénylamine passe en dernier lieu. On la purifie par cristallisation dans l'alcool étendu. On obtient ainsi des lamelles fusibles à 75°. Le rendement est faible. Avec la parachloronitrobenzine la réaction ne s'effectue pas du tout.

Diorthonitrophénylbenzidine

$$AzO^2.C^6H^4.AzH.C^6H^4.C^6H^4.AzH.C^6H^4.AzO^2.$$

On prépare ce corps comme le précédent en remplaçant l'aniline par la benzidine. Il cristallise en fines aiguilles fusibles à 240°. Sa dissolution sulfurique est colorée en rouge foncé par l'acide nitreux. G. DE B.

Sur l'éther méthylique du méta-amido-paracrésylol ; L. LIMPACH (*D. ch. Ges.*, t. **22**, p. 348). — D'après Hofmann et de Miller, le méta-amidoparacrésylol méthylique $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(OCH^3)_{(4)}(AzH^2)_{(3)}$ fond à 36-38° ; l'auteur a trouvé pour le produit le point de fusion 51°,5 et le point d'ébullition 235°. Le *chlorhydrate* renferme une molécule d'eau de cristallisation et est très soluble dans l'eau. L'acide acétique cristallisable forme avec cet amidophénol un *dérivé acétylique*

$$C^6H^3(CH^3)(OCH^3)(AzH.C^2H^3O),$$

fusible à 110°. Le dérivé *formylique* cristallise dans l'alcool étendu en prismes fusibles à 86°.

Méthylchloroparacrésylol $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(OCH^3)_{(4)}(OCl)_{(3)}$. — On prépare ce corps en partant du dérivé amidé par la méthode de Sandmeyer (décomposition du dérivé diazoïque par le chlorure cuivreux). On obtient une huile jaune, bouillant à 210°, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Méthyloxyparacrésylol $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(OCH^3)_{(4)}(OH)_{(3)}$. — On transforme le dérivé amidé en dérivé diazoïque, on rend le liquide alcalin par addition de potasse et on fait passer dans le liquide un courant de vapeur d'eau jusque vers 100°. On acidifie et on entraine le corps formé par un courant de vapeur d'eau. Le rendement est très faible, la majeure partie du corps diazoïque se résinifie.

L'éther obtenu bout à 185°, en se décomposant; son odeur est aromatique. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Méthylparacrésylolhydrazine $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(OCH^3)_{(4)}(AzH\text{-}AzH^2)_{(3)}$. — On verse une dissolution de chlorure de diazométhylparacrésylol dans une dissolution froide et saturée de sulfite de sodium. Au bout de peu de temps on chauffe avec précaution au bain-marie, on neutralise par l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'acide acétique et on décolore par addition de poudre de zinc, on filtre, on chauffe à l'ébullition et on ajoute de l'acide chlorhydrique fumant. Il se sépare un chlorhydrate qu'on décompose par la soude caustique. L'hydrazine libre fond à 45°.

Homométhylsalicylonitrile $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(OCH^3)_{(4)}(CAz)_{(3)}$. — Obtenu par le dérivé diazoïque et le cyanure de cuivre (rendement 60 0/0), il forme une huile jaune, qui bout à 270° sans décomposition.

Acide homométhylsalicylique $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(OCH^3)_{(4)}(CO^2H)_{(3)}$. — On obtient cet acide en saponifiant le nitrile par la potasse caustique. On le purifie par des cristallisations répétées dans l'eau et dans la benzine et on dessèche les cristaux dans le vide sur de la paraffine. On obtient ainsi de magnifiques aiguilles blanches, fusibles à 70°.

Acide homosalicylique $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(OH)_{(4)}(CO^2H)_{(3)}$. -- Le corps précédent, traité par l'acide iodhydrique, fournit l'acide homosalicylique de constitution connue, fusible à 151°. Donc par la nitration du crésylol le groupe AzO^2 vient occuper la position ortho, par rapport à OH.

Diméthylamido-azoparacrésylol

$$C^6H^3(CH^3)_{(1)}(OCH^3)_{(4)}Az_{(3)}=Az\text{-}C^6H^2(CH^3)_{(1)}(OCH^3)_{(4)}(AzH^2)_{(3)}.$$

On dissout 5 grammes de chlorhydrate de méthylamido-p.-crésylol et 10 grammes de méthylamidoparacrésylol dans 10 grammes d'alcool et on y ajoute 14 grammes de nitrite de sodium dissous dans la moindre quantité d'eau possible. Au bout de 24 heures, le liquide est devenu d'un jaune foncé. On ajoute alors de l'acide chlorhydrique en excès et on étend d'eau. Il se sépare un précipité d'un rouge foncé, que l'on purifie par une ou deux cristallisations dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique. En décomposant par le carbonate de sodium la dissolution du chlorhydrate, il se sépare des lamelles orangées fusibles à 156°, qui sont constituées par la base libre. G. DE B.

Sur l'acide paranitrophényl-butinecarbonique ; A. EINHORN et **C. GEHRENBECK** (*D. ch. Ges.*, t. **22**, p. 45). — En soumettant l'aldéhyde paranitrocinnamique à la réaction de Perkin, on obtient l'*acide p.-nitrophényl-butinecarbonique* $(AzO^2)C^6H^4CH=CH\text{-}CH=CH\text{-}CO^2H$, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunâtres, fusibles à 271°. Le brome transforme cet acide en un produit d'addition *tétrabromé*, fusible à 254°.

En condensant l'aldéhyde paranitrocinnamique avec de l'acide malonique en dissolution acétique, on obtient l'acide p.-nitrophénylbutine-ω-dicarbonique $AzO^2\text{-}C^6H^4.CH=CH\text{-}CH=C(CO^2H)^2$.

Par l'action du brome sur cet acide, on obtient, non un simple produit d'addition, mais un acide moins carboné qui constitue *l'acide p.-nitrophényl-γδ-dibrométhyl-β-bromo-acrylique*

$$AzO^2.C^6H^4\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CBr=CH\text{-}CO^2H,$$

qui cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 205-206°.

Acide p.nitrophényldibromobutinecarbonique

$$C^6H^4 < \begin{matrix} AzO^2 \\ C^2HBr\text{-}CBr=CH.CO^2H \end{matrix}$$

On obtient ce produit en faisant agir le carbonate de sodium à chaud sur le dérivé tétrabromé de l'acide p.-nitrophénylbutinecarbonique. Il cristallise en lamelles d'un jaune clair, fusibles à 242-244°.

Dihydrobromure d'acide p.-nitrophénylbutinecarbonique

$$C^6H^4 < \begin{matrix} AzO^2 \\ C^2H^3Br\text{-}CHBr\text{-}CH^2\text{-}CO^2H \end{matrix}$$

Ce corps s'obtient par l'action de l'acide bromhydrique sur

l'acide p.-nitrophénylbutine-ω-dicarbonique. Il fond à 146-147°. Saturé avec précaution en solution aqueuse par le carbonate de sodium, il se transforme peu à peu en β-lactone de l'acide p.-nitrophénylbrométhyllactique

$$C^6H^4<^{AzO^2}_{C^2H^3Br-CH-CH^2} \quad \underset{O-CO}{|\quad|},$$

fusible à 146°. Ce corps, traité à froid par un excès de Na^2CO^3, perd HBr et se transforme en lactone de l'acide p.-nitrophénylvinyl-β-oxypropionique

$$C^6H^4<^{AzO^2}_{CH=CH-CH-CH^2} \quad \underset{O-CO}{|\quad|}.$$

G. DE B.

Sur quelques dérivés de l'acide paranitrométamidobenzinesulfonique et sur la constitution du jaune solide; E. EGER (*D. ch. Ges.*, t. **22**, p. 847). — *Dérivé diazoïque de l'acide paranitrométamidobenzinesulfonique*

$$C^6H^3(AzO^2)<^{Az=Az}_{SO^3} + H^2O.$$

L'acide nitramidobenzinesulfonique se prépare en nitrant l'acide acétylnitramidobenzinesulfonique; traité en dissolution aqueuse par le nitrite de sodium, il fournit des aiguilles jaunes du dérivé diazoïque. Ce dernier s'unit à l'acide β-naphtolmonosulfonique de Schæffer pour donner une belle couleur orangée. Avec le β-naphtol on obtient des lamelles dichroïques d'un corps azoïque

$$C^6H^3(SO^3Na)(AzO^2)Az=Az-C^{10}H^6OH,$$

soluble en violet dans la soude caustique.

Réduction de l'acide nitramidosulfonique. — On réduit l'acide par $SnCl^2$ et HCl à chaud. Il se sépare une substance blanche qu'on filtre et qu'on dessèche sur une plaque poreuse. On purifie le produit par plusieurs cristallisations dans l'eau chargée d'acide sulfurique. On obtient ainsi de belles aiguilles blanches d'*acide paraphénylènediaminesulfonique* $C^6H^3(AzH^2)^2SO^3H$.

Réduction du jaune solide. — Le jaune solide du commerce est un mélange d'un dérivé monosulfoné et d'un dérivé disulfoné de l'amidoazobenzine. On les sépare par l'action de l'eau qui ne dissout guère le dérivé monosulfoné. Par cristallisation dans l'eau, on obtient de belles aiguilles violettes de l'acide disulfoné pur. La

réduction s'effectue par la quantité calculée de chlorure stanneux et d'acide chlorhydrique. Le produit de réduction est repris par l'eau. L'acide sulfanilique régénéré, moins soluble, cristallise le premier en lamelles. Plus tard apparaissent des aiguilles d'acide paraphénylènediaminemonosulfonique. Pour déterminer la constitution du jaune solide, on le transforme en dérivé diazoïque, que l'on décompose par l'alcool bouillant. On obtient ainsi un acide azobenzine-disulfonique identique au corps obtenu par Limpricht et Roddatz et dont la formule de structure est la suivante :

$$SO^3H_{(3)}\text{-}C^6H^4\text{-}Az_{(1)}=Az_{(1)}\text{-}C^6H^4\text{-}SO^3H_{(4)}.$$

Le jaune solide a donc pour formule :

$$(SO^3H)_{(3)}(AzH^2)_{(4)}C^6H^3\text{-}Az_{(1)}=Az_{(1)}\text{-}C^6H^4\text{-}SO^3H_{(4)}.$$

Réduction de l'acide azobenzine-disulfonique. — En traitant ce corps par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique on n'obtient pas, comme on pouvait s'y attendre, un mélange d'acide sulfanilique et d'acide métamidobenzine-sulfonique ; il y a transposition moléculaire et on obtient son dérivé diphénylique, dont la constitution n'a pu être établie. G. DE B.

Sur les dérivés bromés de la dibenzylacétone; E. BOURCART (*D. ch. Ges.*, t. **22**, p. 1368). — L'auteur a entrepris des recherches sur les dérivés bromés de la dibenzylacétone, dans le but d'obtenir une diacétone ou, si possible, une diphényltriacétone. Cette dernière ayant été découverte depuis par H. de Pechmann, les recherches n'ont pas été continuées dans ce sens et l'auteur se contente de décrire les divers dérivés bromés de la dibenzylacétone qu'il a obtenus.

Monobromodibenzylacétone $C^6H^5CHBrCO.CH^2C^6H^5$. — Aiguilles facilement solubles dans l'alcool, fusibles à 43-44°.

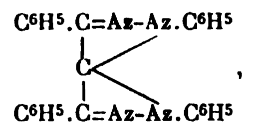
Dibromodibenzylacétone. — Aiguilles fusibles à 110-111°. Chauffé avec de l'alcool en présence de magnésie, ce dérivé perd son brome pour fournir les combinaisons $C^{15}H^{10}O^2$ et $C^{15}H^{10}O$.

Tribromodibenzylacétone $C^6H^5.CHBr\text{-}CO\text{-}CBr^2C^6H^5$. — Elle se forme le plus facilement ; elle fond à 81°, se dissout à chaud dans la ligroïne, qui la laisse déposer par le refroidissement ; elle abandonne son brome lorsqu'on la chauffe avec de l'eau.

Tétrabromodibenzylacétone $C^6H^5CBr^2COCBr^2C^6H^5$. — Elle est plus facilement soluble dans la ligroïne que la précédente, et fond à 84-85°. Elle abandonne aussi son brome lorsqu'on la chauffe avec de l'eau ou de l'alcool.

Par l'action de la phénylhydrazine sur le dérivé tétrabromé, on arrive à éliminer tout le brome et l'oxygène qu'il renferme, réaction identique à celle observée par Lévy et Witte, qui ont fait réagir la phénylhydrazine sur la tétrachloro-acétone.

Le composé qui prend naissance



est insoluble dans l'eau et les acides étendus, peu soluble dans la ligroïne, très soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme; il fond à 65-70°. C'est, comme on peut l'admettre d'après sa formule développée, un dérivé de la diphényltriacétone. F. R.

Sur l'acide benzilique et ses dérivés; H. KLINGER et O. STANDKE (*D. ch. G.*, t. 22, p. 1211). — Les dérivés de l'acide benzilique sont peu connus jusqu'ici, ce qui a engagé les auteurs à en préparer un certain nombre. L'acide benzilique, qui a servi comme point de départ, a été préparé au moyen de son sel de potassium : il fondait à 149-150°.

Acide acétylbenzilique $(C^6H^5)^2C(OC^2H^3O)COOH$, obtenu en chauffant l'acide benzilique avec l'anhydride acétique, cristallise en aiguilles fines, blanches, fusibles à 98°.

Éther méthylique $C^{12}H^{10}C(OH)CO^2CH^3$, préparé par l'action de l'iodure de méthyle sur le sel de potassium; point de fusion, 74-75°.

Éther éthylique, prismes ou aiguilles fusibles à 34°.

Éther benzylique, fusible à 75-76°.

Ces éthers sont très stables; ils ne sont pas décomposés par ébullition avec l'aniline.

Acide diphénylanilido-acétique $(C^6H^5)^2C(AzH.C^6H^5)COOH$. — On l'obtient en traitant par l'aniline le produit de l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur une solution alcoolique d'acide benzilique, lequel renferme l'éther de l'acide diphénylchloro-acétique. L'acide en question, peu soluble dans l'eau, fond à 168° en brunissant. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur jaune, qui passe subitement au rouge cramoisi lorsqu'on chauffe la solution.

L'*éther méthylique* de cet acide fond à 106-107°; son *éther éthylique*, à 114-115°. Ces deux éthers ne sont pas attaqués par l'aniline bouillante.

L'acide benzilique, chauffé longtemps à 180°, se décompose en eau, oxyde de carbone et benzophénone

$$C^{12}H^{10}C(OH)COOH = C^{12}H^{10}CO + CO + H^2O.$$

Par l'action de l'anhydride phosphorique, il se forme un composé que les auteurs désignent par le nom de *benzilide*

$$(C^6H^5)^2{=}C{<}{}^{CO-O}_{O-OC}{>}C{=}(C^6H^5)^2;$$

sa composition et ses propriétés correspondant à celle du glycolide et du lactide. La benzilide cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 196°. La potasse alcoolique la transforme facilement en acide benzilique. Elle est soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur cramoisi intense, qui disparaît par addition d'eau.

Le pentachlorure de phosphore, en réagissant sur l'acide benzilique, fournit divers produits, parmi lesquels le chlorure de l'acide benzilique, dont l'*amide* correspondante $(C^6H^5)^2C(OH)COAzH^2$ cristallise en tables ou en prismes fusibles à 154-155°.

L'acide sulfurique concentré donne à la température ordinaire, avec l'acide benzilique, des substances insolubles dans l'eau, parmi lesquelles un *éther benzhydrolique de l'acide benzilique*

$$(C^6H^5)^2{=}C{<}{}^{O}_{CO^2}{>}C{=}(C^6H^5)^2,$$

poudre blanche, amorphe, fusible vers 100°. Il se forme, en outre, une substance fusible à 256-257° et possédant la formule brute $C^{21}H^{13}O^2$.

Chauffé à 100° avec l'acide sulfurique, l'acide benzilique donne des acides sulfonés. L'action de l'acide sulfurique, soit à la température ordinaire, soit à 100°, est toujours accompagnée d'un dégagement d'oxyde de carbone. F. R.

Dérivés des acides diphénylacétique et benzilique; H. BICKEL (*D. ch. Ges.*, t. **22**, p. 1537). — L'auteur se proposait de préparer l'acide diphénylmalonique jusqu'ici inconnu, en prenant comme point de départ l'acide diphénylacétique ou l'acide benzilique. Dans ce but, il a essayé de transformer l'acide diphénylchloracétique en acide diphénylcyanacétique, et est arrivé pour le moment à obtenir l'éther de ce dernier acide. Quoique le travail ne soit pas terminé, un mémoire récent de Klinger et Standke (voir la note précédente) sur des dérivés qu'ils ont aussi obtenus l'engage à publier ses résultats.

Éther de l'acide diphénylchloracétique $(C^6H^5)^2CClCO^2C^2H^5$. — Il se forme, soit par l'action de l'alcool à froid sur le chlorure de

l'acide diphénylchloracétique $(C^6H^5)^2CClCOCl$, soit par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'éther éthylique de l'acide benzilique. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, et cristallise en tables fusibles à 43-44°.

Éther de l'acide diphénylcyanacétique $(C^6H^5)^2C<\begin{matrix}CAz\\CO^2C^2H^5\end{matrix}$. — On le prépare en chauffant l'éther éthylique de l'acide diphénylchloracétique à 120-130° avec du cyanure de mercure, pendant 24 heures; tables jaunâtres, fusibles à 59°.

Les essais faits jusqu'ici pour transformer cet éther en acide diphénylmalonique sont restés sans résultats.

En chauffant l'éther de l'acide diphénylchloracétique à 120-130° pendant douze heures avec de l'argent, l'auteur a obtenu un éther fusible à 88-89°, $\begin{matrix}(C^6H^5)^2C—CO^2C^2H^5\\ \vert \\(C^6H^5)^2C—CO^2C^2H^5\end{matrix}$, qui lui a fourni par saponification l'*acide tétraphénylsuccinique*, fusible à 260-262° en se décomposant, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et l'éther.

Chlorure de l'acide diphénylchloracétique $(C^6H^5)^2CCl.COCl$. — Ce composé se forme en chauffant à 120-130° l'acide benzilique avec deux molécules de pentachlorure de phosphore; il cristallise dans la ligroïne en gros cristaux incolores, fusibles à 50°; l'eau à l'ébullition le transforme peu à peu en acide benzilique.

Éthers de l'acide benzilique. — L'auteur a obtenu (contrairement à Klinger et Standke) les éthers méthylique et éthylique en faisant passer l'acide chlorhydrique gazeux dans la solution de l'acide benzilique dans l'alcool correspondant.

L'éther *éthylique* $(C^6H^5)^2C<\begin{matrix}OCOCH^3\\CO^2C^2H^5\end{matrix}$ fond à 65°, l'éther *méthylique* à 122°. Ils se dissolvent tous deux dans l'acide sulfurique concentré, avec une couleur orangé-jaune, qui passe au rouge par échauffement. F. R.

Sur la diamidobenzophénone; H. WICHELHAUS (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 988). — La diamidobenzophénone que l'auteur a obtenue au moyen de la p.-rosaniline (*Bull.*, t. **47**, p. 64) est bien, comme l'auteur l'avait supposé, identique à l'*α-diamidobenzophénone* de Stædel et Sauer, mais son point de fusion est 237° au lieu de 172° comme il a été indiqué par erreur par ces auteurs.

L'hydrol correspondant, qu'on obtient le mieux en faisant la réduction en solution dans l'alcool absolu par l'amalgame de

sodium, se présente sous la forme d'une poudre cristalline jaune, fusible à 98°.

L'α-diamidobenzophénone, de même que l'hydrol et les acides sulfonés dérivés, fournit des matières colorantes tétrazoïques spécialement destinées à la teinture du coton. F. R.

Sur les dérivés du p.-diphénol; H. SCHÜTZ (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3530). — En faisant agir à froid l'acide nitrique sur une dissolution acétique de diphénol, l'auteur a obtenu le *m.-dinitro-p.-diphénol*

$$\begin{matrix} AzO^2 & & AzO^2 \\ OH & C^6H^2-C^6H^2 & OH \end{matrix}$$

fusible à 280° et cristallisant en aiguilles d'un jaune d'or. Le *dérivé diacétylique* cristallise en aiguilles d'un jaune paille, fusibles à 215°; le *dérivé benzoylé* en lamelles incolores fusibles à 206°.

Le dinitrodiphénol, réduit par le chlorure stanneux, fournit le chlorhydrate du dérivé diamidé, qui forme des aiguilles incolores, très solubles dans l'eau. On a également obtenu un sulfate et un picrate bien cristallisés. La base libre est peu stable à l'air; elle fond au-dessus de 300° et est transformée par l'acide nitreux en un corps explosif qui a pour formule probable

$$Az\begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown Az \diagup \end{matrix}C^6H^3-C^6H^3\begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown Az \diagup \end{matrix}Az,$$

et qui cristallise en aiguilles d'un rouge foncé, douées d'éclat métallique.

L'anhydride acétique transforme le diamidodiphénol en un *dérivé diacétylique* $C^{12}H^6(OH)^2(AzHCO.CH^3)^2$, fusible à 210°. Le chlorure d'acétyle à 150° agit d'une manière différente; il se forme du diéthényldiamidodiphénol, qui cristallise en aiguilles fusibles à 195°. Un excès d'acide azotique transforme à chaud le p.-diphénol en un dérivé tétranitré, fusible à 225°, dont le dérivé diacétylique $C^{12}H^4(AzO^2)^4(OCOCH^3)^2$ fond à 236°. Le dérivé amidé correspondant forme un chlorhydrate ayant pour formule

$$C^{12}H^4(OH)^2(AzH^2)^4.4HCl.4H^2O,$$

qui ne peut être déshydraté sans décomposition. La base libre, assez instable, peut être transformée par l'anhydride acétique bouillant en hexacétyltétramidodiphénol

$$C^{12}H^4(AzH.C^2H^3O)^4(OC^2H^3O)^2,$$

qui est une poudre blanche cristalline, fusible vers 300°. Le dérivé

acétylé est saponifié partiellement par la soude caustique. Le dérivé tétracétylique ainsi produit $C^{12}H^4(AzH.C^2H^3O)^4(OH)^2$ cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 280°. Le chlorure d'acétyle agit autrement sur le tétramidophénol. Il se forme un produit soluble dans les alcalis, auquel l'auteur attribue la formule de structure suivante :

OH
AzH ⟩ C.CH³
Az ⫽
|
AzH ⟩ C.CH³
Az ⫽
OH

G. DE B.

Action de l'acide nitreux sur la tétraméthyldiamidobenzophénone et sur des corps analogues; E. BISCHOFF (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 337). — En faisant agir l'acide nitreux sur les bases tertiaires, comme la diméthylaniline par exemple, on obtient un dérivé nitrosé $C^6H^4(AzO)Az(CH^3)^2$ appartenant à la parasérie. Si on remplace la diméthylaniline par la diméthyl-p.-toluidine, l'acide nitreux est sans action. Toutefois, la présence d'un groupe acide, comme le carbonyle, vient modifier les propriétés des bases tertiaires. Dans ce cas, même si la position para est occupée, il se produit un dérivé nitrosé, peu stable, qui régénère la base primitive par réduction, l'azote nitrosé étant éliminé à l'état d'ammoniaque. Cette réaction est générale ainsi que le prouvent les réactions décrites ci-dessous.

Action de l'acide nitreux sur la tétraméthyldiamidobenzophénone. — Le corps obtenu a pour formule

$$CO[C^6H^4Az(CH^3)^2][C^6H^2.Az(CH^3)^2{=}AzOH].$$

Il se combine à 1 molécule d'acide picrique pour former un composé qui cristallise en fines aiguilles orangées fusibles, à 150-152°. Le chlorhydrate s'obtient en faisant passer un courant de HCl à travers une dissolution benzinique du dérivé nitrosé. Il renferme 2HCl et est immédiatement décomposé par l'eau. La *phénylhydrazone* correspondante forme de fines aiguilles d'un rouge brique, fusibles à 148°.

Action de l'acide nitreux sur la diméthylamidobenzophénone. — On traite une dissolution du chlorhydrate de la base par le nitrite de sodium. Par addition de carbonate sodique, il se sépare

une huile de couleur foncée, qu'on reprend par l'éther et qu'on décolore par le noir animal. Ce corps est liquide; il a pour formule C^6H^5-CO-$C^6H^3Az(CH^3)^2$(AzOH). Soumis à la réduction, il donne de l'ammoniaque et régénère la diméthylamidobenzophénone.

Action de l'acide nitreux sur l'acide diméthylparamidobenzoïque et sur son éther méthylique. — L'auteur décrit d'abord un nouveau mode de préparation de l'acide diméthyl-p.-amidobenzoïque. On mélange 1 partie de tétraméthyldiamidobenzophénone avec 2-3 parties de chaux sodée et on distille jusqu'à ce qu'il ne passe plus de diméthylaniline. On reprend par l'eau le contenu de la cornue; on évapore et on précipite le liquide concentré par de l'acide acétique. Une cristallisation fournit alors l'acide à l'état de pureté, fusible à 234°.

Le dérivé nitrosé de l'acide diméthyl-p.-amidobenzoïque cristallise dans l'alcool bouillant en belles lamelles jaunes, fusibles à 224°. L'*oxalate* fond à 178-181°. Le *picrate* cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 168°. Le *chlorhydrate* cristallise en fines aiguilles assez stables à l'air.

Le dérivé nitrosé, réduit par le chlorure stanneux en présence d'acide chlorhydrique, fournit l'acide diméthyl-p.-amidobenzoïque.

Action de l'acide nitreux sur l'éther méthylique de l'acide diméthylparamidobenzoïque. — L'éther méthylique s'obtient en chauffant au bain-marie pendant 6-7 heures l'acide amidé avec de l'alcool méthylique et de l'acide sulfurique concentré. Il cristallise dans l'alcool bouillant en lamelles argentines, fusibles à 102°. Ce dérivé nitrosé CH^3OCO-C^6H^3(AzOH)(Az.CH^3.CH^3) + 6,5H^2O forme des lamelles d'un jaune d'or, fusibles à 101°. Ce dérivé nitrosé donne un chlorhydrate et un picrate ressemblant aux corps précédemment décrits. Par saponification, on obtient le dérivé nitrosé de l'acide diméthyl-paramidobenzoïque, fusible à 224°.

Par réduction, il y a en même temps saponification de l'éther, et on régénère l'acide diméthyl-para-amidobenzoïque, fusible à 233°.

G. DE B.

Communications diverses; P. FRIEDLÆNDER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 587). — I. *Décomposition des dérivés diazoïques en solution alcaline.* — On transforme l'aniline en chlorure de diazobenzine, et l'on verse le liquide acide dans un excès de lessive alcaline bien refroidie. Le liquide ainsi obtenu est toujours limpide. Si on le traite par une solution alcaline de chlorure stanneux, on voit se produire un vif dégagement d'azote, et bientôt une couche de benzine se réunit à la surface du liquide.

L'α-naphtylamine donne de même de la naphtaline ; l'acide sulfanilique, de l'acide benzinesulfonique. Cette manière de remplacer AzH^2 par H semble générale et d'un usage plus commode que les méthodes de Griess et de Fischer.

II. *Sur le vert acide.* — Il y a quelques années, on trouvait dans le commerce, sous le nom de *vert acide* ou *vert Helvetia*, une couleur qui servait à teindre la laine en bain acide. Elle était essentiellement formée par les sels du dérivé para-sulfoné du vert malachite. Le peu de solubilité du dérivé p.-sulfonique libre et son faible pouvoir colorant ont fait remplacer cette couleur par un autre vert, qui porte le même nom de *vert acide* ou *vert lumière S* et qui se distingue de son homonyme par une plus grande solubilité et un pouvoir colorant beaucoup plus considérable.

La préparation de cette couleur a pour point de départ l'éthylbenzylaniline, obtenue en traitant l'éthylaniline par le chlorure de benzyle. Cette base est une huile bouillant à 265-285° ; ses sels sont très solubles.

En présence du chlorure de zinc, de l'acide sulfurique concentré ou de l'acide oxalique desséché, elle s'unit à l'aldéhyde benzoïque; le produit de condensation $C^6H^5CH = (C^6H^4AzC^2H^5CH^2C^6H^5)^2$ cristallise en petites aiguilles fusibles à 115-116°, insolubles dans l'eau, l'alcool et la ligroïne, solubles dans l'acétone, la benzine et l'acide acétique cristallisable.

On traite cette leucobase par l'acide sulfurique fumant, puis par le peroxyde de plomb ; on obtient ainsi une couleur très belle, dont le sel de sodium desséché constitue le *vert acide* du commerce.

III. *Réduction de l'amidoazonaphtaline.*— L'amidoazonaphtaline s'obtient en mélangeant à basse température des solutions aqueuses de 1 molécule de chlorure de diazonaphtaline et de 1 molécule de chlorhydrate de naphtylamine. En neutralisant par la soude, on voit se séparer des flocons bruns qui, par cristallisation dans le xylène, donnent de belles aiguilles rouges d'amidoazonaphtaline.

Ce corps, traité par le chlorure stanneux en solution acide, ne donne pas trace de pyridine. Ce fait est contraire aux expériences de W.-H. Perkin et Church.(*Lieb. Ann. Chem.*, t. 129, p. 108.)

IV. *Sur la naphtoquinonedichlorodiimide.* — On dissout la naphtylènediamine dans un *grand excès* d'acide chlorhydrique et l'on y mélange à froid une solution d'hypochlorite de calcium, en s'arrêtant au moment où le précipité cesse de se former. On recueille le précipité, on le lave à l'alcool, et par cristallisation dans

le xylène, on obtient des aiguilles fusibles à 136-137°, possédant l'odeur de la quinone et répondant à la formule $C^{10}H^{6}(AzCl)^{2}$.

Les réducteurs transforment ce composé en naphtylènediamine, l'acide chlorhydrique en dichloronaphtoquinone, fusible à 190°.

CH. C.

Recherches sur la berbérine; P. MARFORI (*Annali di chimica e farmacologia* 1888, p. 153).— *Azotate de berbérine* $C^{20}H^{17}AzO^{5}.HAzO^{3}$. — On l'obtient en ajoutant de l'acide nitrique (D = 1.185) à une dissolution alcoolique froide de berbérine. Chauffé au bain d'huile, l'azotate de berbérine brunit vers 190-200° et se charbonne sans fondre à 250-260°.

Action de la chaux sur la berbérine. — En faisant bouillir l'alcaloïde avec un lait de chaux et de l'hydrate de plomb, l'auteur n'a pas obtenu, même par distillation sèche, un alcaloïde (quinoléine ou corps analogue), contrairement aux assertions de Bœdeker. D'après O. Bernheimer, on obtient toutefois de la quinoléine en distillant de la berbérine avec de la potasse en fusion.

Action de l'acide nitrique étendu sur la berbérine. — On chauffe au bain-marie vers 75° pendant six à sept heures 1 p. de berbérine avec 10 p. d'acide nitrique (D = 1.16). On laisse reposer pendant douze heures, on filtre à la trompe, on lave successivement à l'eau acidulée, à l'eau distillée et à l'alcool. On sèche, on dissout dans l'eau bouillante, on décolore par le noir animal et on précipite par l'addition d'une dissolution très concentrée de nitrate d'argent. Le sel d'argent qui se sépare a pour formule $C^{16}H^{13}AzO^{6}.Ag$. L'auteur le nomme berbérinate d'argent. L'acide libre s'obtient par addition d'acide chlorhydrique à la dissolution aqueuse du sel d'argent. Cet acide cristallise en aiguilles d'un jaune d'or, infusibles, se décomposant à 210°. Il est coloré en rouge sang par le réactif de Fröhde, ainsi que par une dissolution de vanadate d'ammonium dans l'acide sulfurique concentré.

Le liquide acide d'où s'est séparé l'acide berbérinique précipite par addition d'eau et fournit une substance qui cristallise dans l'alcool à 50 0/0 en mamelons microscopiques de couleur rouge sombre, qui se décomposent sans fondre à 150-155°. Ce corps a pour formule $C^{20}H^{15}(AzO^{2})^{2}AzO^{6}$, qui est celle d'une dioxydinitroberbérine.

Enfin, si on sature par l'ammoniaque le liquide acide et qu'on ajoute de la baryte au liquide filtré, on obtient un précipité abondant qui fournit de la pyridine par la distillation sèche, et qui est probablement constitué par le sel barytique de l'acide berbéro-

nique de Weidel. En résumé, les trois produits de l'action de l'acide nitrique dilué sur la berbérine sont l'acide berbérinique, la dioxydinitroberbérine et l'acide berbéronique. G. DE B.

Sur deux acides bromonaphtaline-sulfonés ; S. FORSLING (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1400). — L'auteur a préparé l'acide *bromonaphtaline-sulfoné* $C^{10}H^6BrSO^3H$ $\beta_1 = \beta_2$ en traitant par l'acide bromhydrique fumant et le bromure cuivreux le dérivé diazoïque de l'acide naphtylamine-sulfoné $\beta_1 = \beta_2$ de Brönner.

L'acide libre est très facilement soluble ; ses sels le sont difficilement. Le sel de potassium cristallise avec 0,5 aq. et le sel d'ammonium est anhydre.

Le *bromure*, obtenu par l'action du pentabromure de phosphore sur le sel de potassium, est facilement soluble dans la benzine et le chloroforme, difficilement dans l'éther et la ligroïne; il cristallise en prismes fusibles à 118°.

L'*amide* est en aiguilles fines, facilement solubles dans l'alcool absolu, fusibles à 207°.

Le bromure, distillé avec le pentabromure de phosphore, fournit une *dibromo-naphtaline* fusible à 158° qui correspond à la dichloronaphtaline-ε fusible à 136°, que l'auteur avait obtenue au moyen du même acide. Sa constitution est donc $\beta_1 = \beta_2$.

Acide bromonaphtaline-sulfoné $C^{10}H^6BrSO^3H$ $\beta_1 = \alpha_1$. — Il a été préparé par la même méthode au moyen de l'acide β-naphtylaminesufoné obtenu par l'auteur et qui est identique à l'acide β-naphtylamine-α-sulfoné, acide I de Dahl. Le sel de potassium de cet acide bromonaphtalinesulfoné est semblable à celui de son isomère.

Le *bromure*, facilement soluble dans la benzine et le chloroforme, difficilement soluble dans l'éther et la ligroïne, est en aiguilles fusibles à 151°. Distillé avec le pentabromure de phosphore, il fournit une *dibromo-naphtaline* assez difficilement soluble dans l'alcool, facilement soluble dans l'éther et le chloroforme, cristallisant en aiguilles blanches, fusibles à 75°. La constitution de cette dibromonaphtaline est $\beta_1 = \alpha_1$; elle correspond en effet à l'ι-dichloronaphtaline, pour laquelle Erdmann a établi cette même constitution. F. R.

Sur la constitution de l'acide β-naphtylamine-α-sulfonique ; S. FORSLING (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 619). — En faisant agir le bromure cuivreux et l'acide bromhydrique sur le dérivé diazoïque de l'acide β-naphtylamine-α-sulfonique, on obtient un acide bromosulfoné que l'on peut transformer en naphtaline

dibromée fusible à 75°, dont la constitution est exprimée par la formule suivante :

Br
Br

La dichloronaphtaline correspondante fond à 62°. L'acide β-naphtylamine-α-sulfonique a donc pour formule :

SO^3H
AzH^2

G. DE B.

Sur les dérivés sulfonés de la β-naphtylamine; A.-G. GREEN (*D. ch. Ges.*, t. **22**, p. 721). — *Action de l'acide sulfurique ordinaire à 100-105° sur la β-naphtylamine.* — On chauffe pendant cinq à six heures, à 100-105°, 1 partie de β-naphtylamine avec 3 à 3,5 parties d'acide sulfurique, et on verse le produit dans l'eau. La séparation des isomères peut s'effectuer d'après la méthode de Dahl (brevets all. 29084, 32271 et 32276). On transforme le mélange acide en sel sodique que l'on extrait par 6 à 7 parties d'alcool à 90° bouillant. Le résidu insoluble est le sel α; l'acide libre s'obtient en additionnant la solution aqueuse d'ammoniaque et d'acide acétique. Par le refroidissement, l'acide α cristallise en belles tables prismatiques.

Le liquide alcoolique d'où s'est séparé le sel α renferme les sels β, γ et δ. On évapore l'alcool, on reprend par l'eau, on précipite par l'acide chlorhydrique. On redissout les sels dans la baryte et on évapore. Il se sépare un sel peu soluble (mélange de β et δ), et le sel γ reste dans les eaux-mères. On isole l'acide comme pour le dérivé α. Les deux sels β et δ se séparent par cristallisation ; le sel δ est notablement plus soluble.

Les sels d'ammonium des quatre isomères peuvent servir à les caractériser. Ils présentent les caractères suivants :

Le sel α cristallise en prismes solubles; le sel γ forme des tables minces extrêmement solubles; le sel δ cristallise en lamelles plates médiocrement solubles ; enfin le sel β, le moins soluble des quatre, forme de longues lamelles, qui atteignent jusqu'à 5 centimètres de longueur et sont douées d'une fluorescence violette.

Acides β-naphtylaminesulfoniques obtenus au moyen des dérivés correspondants du β-naphtol. — On admet actuellement que, par l'action, à une température modérée, de l'acide sulfurique concentré

sur le β-naphtol, il se produit principalement l'acide monosulfoné α (Bayer) qui se transpose à une température élevée en donnant l'acide de Schæffer (β).

L'auteur est parvenu à démontrer que le dernier est loin d'être un corps uniforme ; en effet, en transformant le sel de Schæffer en dérivé amidé par l'ammoniaque aqueuse à 250-280°, on arrive à scinder nettement le sel β en sel δ et en sel β, identiques aux substances obtenues par l'action de l'acide sulfurique sur la β-naphtylamine et qui ont pour formule

SO^3H … AzH^2 et SO^3H … AzH^2

Acide β.

G. DE B.

Sur la naphtylène-diamine 1-8 ; O. HINSBERG (*D. ch. Ges.*, t. **22**, p. 861). — En traitant par les agents réducteurs la dinitronaphtaline fusible à 170°, on obtient une naphtylènediamine qui a probablement pour formule :

AzH^2 AzH^2

Cette diamine présente presque tous les caractères d'une orthodiamine. Elle fournit des bases anhydridiques avec les acides carboxylés ; l'acide nitreux la transforme en une azimide d'un rouge brique, enfin elle réagit avec l'aldéhyde benzoïque pour donner le corps suivant :

$$C^{10}H^6 \langle \begin{matrix} Az \\ Az \end{matrix} \rangle C\text{-}C^6H^5 \quad (Az\text{-}CH^2C^6H^5).$$

Toutefois la naphtylène-diamine 1.8 ne donne pas d'azine avec la phénanthrènequinone. A ce point de vue, la substance s'éloigne des orthodiamines ; ses propriétés sont donc, à certains points de vue, intermédiaires entre celles des ortho et des métadiamines.

G. DE B.

Sur les thionaphtols ; F. KRAFFT et R. SCHÖNHERR (*D. ch. Ges.*, t. **22**, p. 821). — En faisant agir l'eau bouillante sur le dérivé diazoïque de la thioaniline, on obtient un thiodiphénol $S(C^6H^4OH)^2$ identique à la substance obtenue par Tassinari par l'action du chlorure de soufre sur le phénol.

α-Thionaphtol $C^{10}H^7.SH$. — On fait agir 185 parties de penta-

chlorure de phosphore sur 200 parties de naphtaline-α-sulfonate de sodium. On ajoute avec précaution le produit de la réaction à un mélange de 400 parties de poudre de zinc et 2400 parties d'acide sulfurique étendu (1 : 3). On chauffe au réfrigérant à reflux, on laisse refroidir et on reprend par l'éther. On sèche la dissolution éthérée et on évapore l'éther. On obtient ainsi un liquide incolore très réfringent, doué d'une faible odeur de mercaptan, qui se solidifie à une très basse température. Il bout à 286° (l'α-naphtol bout à 282°,5). Sa densité est de 1,1549 à 23°.

L'iodure d'éthyle, en présence de potasse, le transforme en un éther éthylique $C^{10}H^7.S.C^2H^5$, de densité 1,119, bouillant à 167° sous la pression de 15 millimètres.

Le chlorure d'acétyle fournit un dérivé $C^{10}H^7.S.C^2H^3O$, qui bout à 188° sous 15 millimètres de mercure. On a préparé également le *dérivé benzoylé* $C^{10}H^7.S.CO.CH^3$, qui fond à 116-117° et bout à 262° sous la pression de 15 millimètres.

Le thionaphtol plombique $(C^{10}H^7S)^2Pb$, soumis à la distillation sèche sous pression réduite, fournit 50 0/0 de sulfure d'α-naphtyle $(C^{10}H^7)^2S$, qui cristallise dans l'alcool en fines aiguilles fusibles à 110° et bouillant à 289-290° sous la pression de 15 millimètres.

β-Thionaphtol $C^{10}H^7.SH$. — On prépare ce produit comme le dérivé α. La purification s'effectue par plusieurs distillations dans le vide. Cristallisé dans l'alcool, il fond à 81° et bout à 286° (β-naphtol = 288°). *L'éther éthylique* fond à 16° et bout à 170°,5 sous la pression de 15 millimètres. Le *dérivé acétylé* fond à 53°5 et bout à 191° (15^{mm}). Le *dérivé benzoylé* fond à 108° et bout à 267° (15^{mm}). En général, le β-thionaphtol réagit beaucoup plus facilement que son isomère.

Le sel plombique, soumis à la distillation sèche, fournit le sulfure de β-naphtyle, corps peu soluble dans l'alcool, qui l'abandonne sous forme de lamelles fusibles à 151° et bouillant à 295-296° (15^{mm}).

G. DE B.

Sur la tétrahydronaphtylène-diamine ac. 1.5, E. BAMBERGER et **J. HOSKYNS-ABRAHALL** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 943 ; voir les mémoires précédents sur le même sujet). — *Tétrahydronaphtylène-diamine ac.* 1.5

$AzH^2.H$

H^2

H^2

AzH^2 H^2

On obtient cette base en traitant la naphtylène-diamine 1.5,

fusible à 189°, en solution dans l'alcool amylique, par le sodium. Elle se présente sous la forme de cristaux blancs, qui deviennent jaunes, puis bruns à l'air, fondent à 77° et distillent à 264° sous 60 millimètres de pression; elle est volatile quoique lentement avec la vapeur d'eau et cristallise dans l'éther en prismes; elle est soluble à froid dans les dissolvants organiques, à l'exception de la ligroïne, qui la dissout notalement à chaud, assez soluble dans l'eau chaude, plus difficilement soluble dans l'eau froide. Les alcalis concentrés la précipitent de ses solutions en flocons cristallins; elle est douée d'une odeur ammoniacale rappelant la pipéridine. C'est une base énergique qui réagit sur les matières colorantes végétales, déplace l'ammoniaque de ses sels et possède une affinité énergique pour le sulfure de carbone et l'acide carbonique; on peut, soit la diazoter, soit la combiner aux composés diazoïques.

Tandis que le perchlorure de fer donne dans la solution de la diamine non hydrogénée une coloration bleu intense, il ne colore pas à froid la solution de la base hydrogénée, qui prend une coloration rouge-brun foncé à chaud. Le mélange de bichromate et d'acide sulfurique ne donne pas de coloration à froid; par une longue ébullition, on obtient cependant une coloration rouge-bordeau foncé, ce qui prouve que la base n'est pas purement alicyclique. (Voyez *D. ch. G.*, t. **22**, p. 776.)

Le *carbonate*, difficile à obtenir de composition constante, se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche, assez soluble dans l'eau.

Le *sulfate* $C^{10}H^{14}Az^{2}.H^{2}SO^{4} + 2$ aq., facilement soluble dans l'eau, l'est très peu dans les alcools amylique et éthylique.

Les auteurs décrivent encore un certain nombre de sels, tels que le chlorhydrate, le chloroplatinate, l'oxalate et le picrate.

F. R.

Sur la tétrahydronaphtylène-diamine ac. 1.5 et sur la tétrahydro-α-naphtylène-diamine ac.; E. BAMBERGER et J. BAMMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 951); voir le mémoire précédent). — La constitution de la tétrahydronaphtylène-diamine ac. 1.5 a été établie en la transformant en dérivé acétylique et soumettant celui-ci à l'action du brome; comme elle ne l'additionne pas, cela prouve que l'on n'a pas affaire à une base partiellement hydrogénée (voyez Bamberger et Lodter (*Bull.*, t. **50**, p. 335) elle est par conséquent asymé-

trique et doit être représentée par le schéma

$AzH^2.H$

H^2

H^2

AzH^2 H^2

Elle possède du reste tous les caractères conformes à cette formule de constitution, c'est-à-dire qu'elle joue, par son noyau de gauche, le rôle d'une combinaison aromatique, et par celui de droite celui d'un composé alicyclique; la préparation et l'étude des dérivés suivants, dans lesquels le groupement aromatique est placé entre parenthèses, le prouve abondamment :

Diacétyl-ac. tétrahydro-1.5-naphtylène-diamine

$$C^{10}H^{10}<\begin{matrix}(AzH.C^2H^3O)\\ AzH.C^2H^3O\end{matrix}.$$

On l'obtient en mélangeant la diamine hydrogénée avec de l'anhydride acétique dans le rapport de 1 molécule à 1,5 molécule à peu près. La réaction est souvent accompagnée d'explosion; on obtient une bouillie cristalline, qu'on chauffe au bain-marie pendant une heure; on purifie par cristallisation dans l'alcool. Ce dérivé, facilement soluble dans l'alcool, un peu dans le chloroforme, peu dans l'éther, la benzine, et difficilement soluble dans l'eau même bouillante, fond à 262°.

Ac.-tétrahydro-1.5-amidonaphtylsulfocarbaminate d'ac. tétrahydro-1.5-naphtylène-diamine

$$CS<\begin{matrix}AzH.C^{10}H^{10}.(AzH^2)\\ SH.AzH^2.C^{10}H^{10}(AzH^2)\end{matrix}.$$

On le prépare en mélangeant une solution de sulfure de carbone dans l'éther avec une solution de la base dans le même véhicule, en opérant lentement et bien à froid. C'est une poudre cristalline brillante, fusible à 145°, douée de caractères basiques; il forme des sels avec les acides minéraux, il est diazotable et se combine d'autre part avec les composés diazoïques.

Diamidodi-ac. tétrahydro-1.5-naphtylsulfo-urée

$$CS<\begin{matrix}AzH.C^{10}H^{10}(AzH^2)\\ AzH.C^{10}H^{10}(AzH^2)\end{matrix}.$$

On l'obtient en faisant bouillir la solution alcoolique du dérivé ci-dessus, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré; on précipite par l'eau et on purifie en le transformant en sulfate. Ce dérivé n'a pas de point de fusion constant. Il se combine avec

les acides, peut être diazoté et s'unit aux composés diazoïques.

Lorsqu'on chauffe le sulfocarbaminate en présence d'oxyde de plomb, le soufre est remplacé en même temps par de l'oxygène et l'on obtient la *diamido-ac. di-tétrahydro-1.5-naphtylurée*

$$CO<\begin{matrix}AzH.C^{10}H^{10}(AzH^2)\\AzH.C^{10}H^{10}(AzH^2)\end{matrix}.$$

Poudre cristalline blanche, qui commence à fondre vers 70° et se décompose à 135°. Elle est facilement soluble dans l'alcool et douée des mêmes propriétés chimiques que les précédents.

Di-ac. tétrahydro-naphtyldisulfo-urée

$$CS<\begin{matrix}AzH.C^{10}H^{10}(AzH)\\AzH.C^{10}H^{10}(AzH)\end{matrix}>CS.$$

On la prépare en chauffant au réfrigérant ascendant 2 molécules de la diamine hydrogénée avec 2 molécules de sulfure de carbone, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré; poudre cristalline fusible vers 175° en se décomposant comme on peut le prévoir d'après sa formule. Cette combinaison est neutre; elle ne se dissout pas dans les acides, n'est pas diazotable et ne se combine pas aux composés diazoïques.

Composés diazoïques de l'ac. tétrahydro-1.5-naphtylènediamine. — On suspend 1 molécule de la base dans de l'acide chlorhydrique fumant, on ajoute goutte à goutte, vers — 5 à 0°, du nitrite de sodium. Le groupe AzH^2, du noyau de gauche à caractère aromatique, se diazote seul. En chauffant avec de l'eau le diazo formé, on obtient le chlorhydrate de l'*ac.-tétrahydro-1. 5-amidonaphtol*,

$AzH^2.H$ — H^2 — H^2 — OH — H^2

lequel cristallise en feuillets argentés de sa solution dans l'acide chlorhydrique, ou en longues aiguilles brillantes, fusibles à 220° de sa solution aqueuse.

Ce dérivé, comme on peut le prévoir, se combine aux composés diazoïques; avec le diazobenzinesulfonate de sodium, par exemple, il fournit une matière colorante rouge-bordeau foncé

$SO^3H.C^6H^4Az^2$ — AzH^2H — H^2 — H^2 — OH — H^2

Grâce au groupe ac. $Az{\diagup H^2 \atop \diagdown H}$ qu'il renferme, l'acide de cette matière colorante est susceptible de former des sels avec les acides minéraux. Son chlorhydrate est soluble dans une petite quantité d'eau en rouge cramoisi ; une plus grande quantité d'eau en précipite de nouveau l'acide libre.

Ac.-tétrahydro-1. 5-diacétylamidonaphtol

H.AzH.C^2H^3O
H^2
H^2
O H^2
C^2H^3O

On le prépare en chauffant une à deux heures l'amidonaphtol hydrogéné avec de l'acétate de sodium et de l'anhydride acétique ; il se présente sous la forme de feuillets nacrés, fusibles à 151-151°,5, difficilement solubles dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude et l'alcool ; il n'est soluble ni dans les acides ni dans les alcalis, ce qui prouve que les deux groupes AzH^2 et OH ont pris part à la réaction.

Ac. tétra-hydro-1. 5-amidonaphtylhydrazine

AzH^2.H
H^2
H^2
AzH H^2
AzH^2

Obtenue par l'action du chlorure stanneux sur l'hydronaphtylène-diamine diazotée ; son chlorhydrate est en prismes brillants ; ce dérivé, comme on peut le concevoir, ne fournit plus de matières colorantes avec les composés diazoïques.

Il est oxydé par les sels de cuivre à la température du bain-marie en *ac. tétrahydro-α-naphtylamine*

H.AzH^2
H^2
H^2
H H^2

qu'on retire du produit de la réaction en le rendant alcalin et dis-

tillant à la vapeur d'eau. C'est une huile semi-liquide, incolore, transparente, non fluorescente, distillant à 246°,5; elle est un peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude. Ses propriétés la rapprochent beaucoup de l'ac. β-tétrahydronaphtylamine; elle est franchement basique, douée d'une saveur ammoniacale et d'une saveur brûlante; elle bleuit le papier de tournesol, déplace l'ammoniaque de ses sels, attire l'acide carbonique, donne avec l'acide nitreux un nitrite, ne peut être ni diazotée ni combinée aux composés diazoïques, etc.

Les auteurs décrivent un certain nombre de sels.

Son dérivé *acétylique* cristallise en aiguilles fines et soyeuses, fusibles à 148-149°; il est difficilement soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude.

L'ac. α-tétrahydronaphtylamine se comporte envers les sels diazoïques de la même manière que son isomère de la série β, c'est-à-dire qu'elle forme des combinaisons diazo-amidées possédant les caractères de celles de la série aliphatique; telle est, par exemple, la *diazobenzine ac.-α-tétrahydronaphtylamine*

$$C^6H^5\text{-}Az^2\text{-}AzH(C^{10}H^{11}),$$

dont le picrate, insoluble dans l'éther, fond à 229-230°, en se décomposant violemment.

L'*ac. α-tétrahydronaphtylamine* donne, par oxydation au moyen du permanganate de potassium en solution alcaline et à froid, un mélange d'*acide hydrocinnamiqueorthocarboné* (cristallisant dans l'eau en aiguilles dures, brillantes, fusibles à 165-166°) et d'acide phtalique; le produit principal de la réaction, qui se passe d'après le schéma suivant, étant l'acide phtalique :

$AzH^2.H$; H^2 ; H^2 ; H^2 — COOH ; COOH ; CH^2 ; CH^2 — COOH ; COOH

Ac. tétrahydro-α-naphtylamine. — Acide hydrocinnamique-o.-carboné. — Acide phtalique.

F. R.

Sur l'hydrogénation des dérivés alcoylés de la β-naphtylamine; E. BAMBERGER et R. MÜLLER (*D. ch. G.*, t. 22, p. 1295; voir les mémoires précédents). — Les dérivés alcoylés de la β-naphtylamine, traités par le sodium en présence d'alcool amylique, s'emparent de 4 atomes d'hydrogène; il

se forme un mélange de bases hydrogénées ar. et ac.

faciles à séparer à cause de leur différence de basicité. On traite le produit de la réaction, en solution dans la ligroïne, par l'acide carbonique ; les bases ac. passent dans la solution.

Tétrahydromono-éthyl-β-naphtylamine ac.

C'est une huile incolore, semi-liquide, sans fluorescence ; elle bout à 267° sous 724 millimètres ; sa densité à 15° = 0,998 ; elle est douée d'une odeur ammoniacale rappelant la pipéridine ; elle possède une forte réaction alcaline, attire l'acide carbonique, etc. ; elle est peu soluble dans l'eau, même chaude, et est précipitée par la lessive de soude en gouttelettes ; facilement soluble dans les dissolvants organiques, volatile avec la vapeur d'eau ; elle est douée des propriétés physiologiques des bases alicycliques de la série β.

Elle forme avec les acides des sels dont les auteurs décrivent les principaux. Son *dérivé acétylique* est une huile incolore, distillant sans décomposition à 328° sous 718 millimètres de pression ; traité par le brome en solution chloroformique, il n'en fixe pas.

Sa *nitrosamine* $C^{10}H^{10}Az{<}^{AzO}_{C^{2}H^{5}}$ est une huile faiblement jaune, difficilement volatile avec la vapeur d'eau, très peu soluble dans l'eau chaude ; elle donne avec le phénol, en présence d'acide sulfurique, par addition de soude, une faible coloration verte qui n'est pas à comparer avec la réaction de Liebermann.

La β-éthylnaphtylamine hydrogénée donne, avec les composés diazoïques, non pas des matières colorantes, mais, comme toutes les combinaisons alicycliques, des dérivés diazo-amidés.

Elle fournit par oxydation, au moyen du permanganate de potassium à froid et en opérant très lentement, une huile incolore lourde, acide, dans le sel de baryum, facilement soluble, cristallise bien ; les auteurs n'ont pas pu déterminer la nature de cet acide.

Ar. tétrahydromonoéthyl-β-naphtylamine

```
      H² H
H²                AzHC²H⁵
H²                H
      H² H
```

Elle se forme en même temps que la base précédente, mais en plus petite quantité, environ 4 0/0 du poids de l'éthylnaphtylamine employée. C'est une huile incolore, limpide, semi-liquide, facilement soluble dans les dissolvants organiques, très peu soluble dans l'eau, volatile avec la vapeur d'eau. Elle est douée d'une odeur légèrement aromatique, possède une réaction neutre; elle est sans affinité pour l'acide carbonique, et donne, avec l'acide nitreux, une véritable *nitrosamine*, comme on peut le constater par la réaction de Liebermann. Toutes ses propriétés chimiques correspondent à celles d'une base aromatique.

Son *chlorhydrate* est en longues aiguilles, fusibles à 173°,5; son *chloroplatinate* en aiguilles jaunes, difficilement solubles dans l'eau.

Elle donne, par oxydation au moyen du permanganate, de l'acide adipique.

Dans l'hydrogénation de la *β-diméthylnaphtylamine*, c'est le dérivé ar. qui se forme en plus grande quantité et comme produit principal.

Ar. tétrahydrodiméthyl-β-naphtylamine

```
      H² H
H²                Az(CH³)²
H²                H
      H² H
```

La base a été hydrogénée sous la forme de son iodométhylate, l'iodure de méthyle se dégageant pendant la réaction; pour 15 grammes de sel, il a été employé 12 grammes de sodium. Cette base hydrogénée bout à 287° sous 718 millimètres et à 168° sous 695 millimètres de pression; elle est douée de propriétés réductrices et donne, avec les acides, des sels dont les auteurs décrivent les principaux. Elle fournit par oxydation de l'acide adipique.

Ac. tétrahydrodiméthyl-β-naphtylamine

```
      H  H²
H                 HAz(CH³)²
H                 H²
      H  H²
```

Elle se forme en très petite quantité en même temps que la base

précédente. Elle bout à 166°,5 sous 22 millimètres de pression, et possède les caractères physiologiques, mais à un plus haut degré, de la tétrahydro-β-naphtylamine ac.

Son *chlorhydrate*, facilement soluble dans l'eau, cristallise en longues aiguilles brillantes; son *chloroplatinate*, également soluble, en aiguilles brillantes, d'un jaune-orangé; il n'est pas décomposé par l'eau.

La *tétrahydro-p.-tolyl-β-naphtylamine* ac., très difficile à obtenir, bout à 93° sous 18 millimètres de pression; c'est une huile qui se concrète en feuillets facilement solubles dans l'eau chaude; elle fond à 44°, possède une odeur rappelant celle de la pipéridine et en même temps celle des narcisses; elle est excessivement volatile, presque aussi volatile que le camphre. F. R.

Sur l'hydrogénation des dérivés alcoylés secondaires et tertiaires de l'α-naphtylamine; E. BAMBERGER et **H. HELWIG** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1311). — On a vu dans la précédente communication que dans l'hydrogénation des dérivés monoéthylé et diméthylé de la β-naphtylamine il se forme un mélange de bases ar. et ac. Dans la série α tel n'est plus le cas, il ne se forme que la base ar. qui fournit par oxydation de l'acide adipique.

Tétrahydro-α-éthylnaphtylamine ar.

H^2 $Az<^{H}_{C^2H^5}$
H^2 H
H^2 H
H^2 H

On a employé, pour 10 grammes de base, 12 grammes de sodium. Le liquide, au début, trouble et orange, se décolore par la réduction; il se dégage de l'ammoniaque et de l'éthylamine. La base est liquide, elle distille à 286-287° sous 717 millimètres de pression; elle est incolore, limpide, possède une faible odeur de diméthylaniline et ne se concrète pas; elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants organiques, sans action sur les matières colorantes végétales, sans affinité pour l'acide carbonique; elle est douée de propriétés réductrices et donne avec le perchlorure de fer ou avec le bichromate et l'acide sulfurique des réactions colorées.

Son *chlorhydrate* cristallise dans l'eau en longs prismes épais, ou par refroidissement brusque en aiguilles qui perdent à 80-90° de l'eau de cristallisation pour fondre à 118°.

Son *chloroplatinate* est en feuillets jaune d'or, brillants ; il est difficilement soluble dans l'eau froide, plus facilement à chaud, et se décompose facilement.

La *nitrosamine* $C^{10}H^{11}Az<^{AzO}_{C^2H^5}$ est une huile lourde, à odeur stupéfiante ; elle donne la réaction de Liebermann.

Tétrahydro-p.-nitrosoéthylnaphtylamine, obtenue par transposition de la précédente en solution alcoolique et chlorhydrique, cristallise dans l'eau en aiguilles jaunes, soyeuses, fusibles à 119°. Elle donne par réduction la *tétrahydro-p.-éthylnaphtylènediamine*, qui a été caractérisée par les réactions connues des p.-diamines (bleu méthylène-safranine).

La tétrahydro-α-éthylnaphtylamine ar. donne, par oxydation au moyen d'une solution de permanganate de potassium à 4 0/0 et à froid, de l'acide adipique et de l'acide oxalique.

Tétrahydro-α-diméthylnaphtylamine ar. — L'hydrogénation a été opérée avec 10 grammes α-diméthylnaphtylamine, 16 grammes de sodium et 200-250 grammes d'alcool amylique. Le liquide se colore d'abord en orangé, puis devient plus clair. La solution dans l'éther de la base hydrogénée brute est fortement fluorescente, mais la base pure est une huile limpide, incolore, non fluorescente, douée d'une odeur provoquant le larmoiement. Elle bout à 261-262° sous 721 millimètres de pression ; elle brunit à l'air ; elle est fortement réfringente. Elle possède à peu près la même basicité que la base non hydrogénée, et tous les caractères chimiques d'une base aromatique.

Son *iodométhylate* $C^{10}H^{11}Az(CH^3)^3S$, obtenu en chauffant parties égales de la base et d'iodure de méthyle à 90-100°, cristallise en prismes fusibles à 164°,5 ; il est très facilement soluble dans l'alcool, l'eau chaude, moins facilement soluble à froid, insoluble dans l'éther.

La base donne par l'action du nitrite un *dérivé p.-nitrosé* qui se précipite à l'état de gouttelettes huileuses par addition d'acétate de sodium et n'a pas pu être isolé pur à cause de la petite quantité formée ; il a pu cependant être bien caractérisé par sa transformation en p.-diamine.

La tétrahydro-α-diméthylnaphtylamine donne, par oxydation au moyen du permanganate, de l'acide adipique. F. R.

Sur l'hydrogénation de l'ortho- et de la para-naphtylène-diamine et sur la naphtylène-dia-

mine $\beta_1 = \beta_1$; E. BAMBERGER et **W. J. SCHIEFFELIN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1374). — L'*o-naphtylènediamine*

AzH²

AzH²

donne par hydrogénation de l'ar. et de l'ac. tétrahydro-o.-naphtylène-diamines

H² AzH² AzH².H

H² AzH² + AzH².H

H² H²

H² H²

Ar. Ac.

tandis que la *p.-naphtylène-diamine*

AzH²

AzH²

ne peut donner que l'ar. tétrahydroparanaphtylène-diamine

H² AzH²

H²

H²

H² AzH²

L'*o.-naphtylène-diamine* a déjà été décrite par Griess et Lawson; les auteurs l'ont préparée par réduction du produit obtenu par l'action du chlorure de diazobenzine sur la β-naphtylamine ; ils l'ont analysée et caractérisée par les dérivés suivants, qui ont été aussi analysés :

Phénylamidonaphtylurée $CO<^{AzH.(C^6H^5)}_{AzH(C^{10}H^6AzH^2)}$. — Poudre cristalline qui ne fond pas encore à 335°.

Naphtylène-diphénylurée $CO<^{AzH.C^{10}H^6AzH}_{AzH.C^6H^5C^6H^5HAz}>OC$. — Elle ressemble beaucoup à la précédente; elle est insoluble dans le sulfure de carbone, très difficilement soluble dans la benzine et l'éther, même à l'ébullition.

Naphtylène-diphényldithio-urée $CS<\genfrac{}{}{0pt}{}{AzH.C^{10}H^6.AzH}{AzH.C^6H^5.C^6H^5AzH}>CS$. — Aiguilles jaunâtres, qui se décomposent en se volatilisant vers 355-360°.

Ar.-tétrahydro-o.-naphtylène-diamine

H^2 AzH^2
H^2 AzH^2
H^2
H^2

L'hydrogénation a été faite avec 10 grammes de base et 14 grammes de sodium. On élimine du produit de la réaction la combinaison ac. qui prend en même temps naissance, sous la forme de son carbonate. La combinaison ar., reprise par l'éther, cristallise en aiguilles, fusibles à 84°; elle distille à 220° sous 81 millimètres de pression sans décomposition ; elle est facilement soluble dans l'éther, l'alcool et l'eau bouillante ; elle a des propriétés réductrices et donne avec le perchlorure de fer, ainsi qu'avec le bichromate et l'acide sulfurique, des réactions colorées.

Ses sels sont très facilement solubles; son *chlorhydrate* est en tables, fusibles vers 260° en se décomposant ; son *nitrate*, difficilement soluble dans l'eau, est en feuillets argentés, fusibles vers 201°.

Le *dérivé diacétylique* est en aiguilles blanches, fusibles vers 245°, très facilement solubles dans le chloroforme et l'alcool, difficilement solubles dans l'éther, la ligroïne et l'eau. Sa solution chloroformique, traitée par le brome, n'en fixe pas.

La base en question fournit, par oxydation, de l'acide adipique ainsi que de l'acide oxalique.

L'*ac.-tétrahydronaphtylène-diamine*

$AzH^2.H$
AzH^2H
H^2
H^2

se forme en très petite quantité ; elle a cependant pu être isolée et caractérisée comme telle ; son chlorhydrate est en aiguilles incolores, facilement solubles dans l'eau.

La *paranaphtylène-diamine,* préparée par la même méthode que le dérivé ortho, au moyen de la combinaison du chlorure de diazobenzine et de l'α-naphtylamine, fournit un dérivé *acétylé* en aiguilles blanches, fusibles à 305°.

L'*ar.-tétrahydro-naphtylène-diamine*

H^2 AzH^2
H^2
H^2
H^2 AzH^2

a été préparée en employant, pour 14 grammes de diamine, 25 grammes de sodium introduits par portions de 5 grammes. Elle a été précipitée sous une forme de chlorhydrate, poudre cristalline qui n'est pas encore fondue à 360°, mais qui noircit à 230°, facilement soluble dans l'eau. La base est précipitée de sa solution, par addition d'alcali, sous forme de gouttelettes huileuses, qui distillent sous 20 millimètres de pression sans décomposition et se concrètent par le refroidissement en cristaux peu stables à l'air ; ils deviennent rouge-brun, puis verts, violets, pour se transformer finalement en une résine.

La base est douée des propriétés chimiques d'une base aromatique ; les oxydants en agissant sur elle dégagent l'odeur d'α-naphtoquinone.

Son *dérivé diacétylé* cristallise en aiguilles blanches, soyeuses, fusibles vers 285° ; il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'éther et le chloroforme, très soluble dans l'alcool bouillant.

La base, oxydée avec une fois et demie son poids de permanganate de potassium, donne de l'acide adipique et de l'acide oxalique.

Naphtylène-diamine $\beta_1 = \beta_1$

AzH^2 AzH^2

Les auteurs ont préparé cette diamine, qui n'avait pas encore été décrite, en traitant la dioxynaphtaline $\beta_1 = \beta_2$, fusible à 186°, d'après la méthode d'Ebert et Merz, par 4 fois son poids de chlorure de calcium ammoniacal, à 260-270° pendant 8 heures. Elle se présente sous la forme de feuillets blancs, se colorant à l'air en rose, et fond à 159°.

Elle a été tout récemment aussi préparée et décrite par Lange.

Les auteurs, en modifiant le mode de préparation de diverses manières, n'ont pas encore pu réussir à en préparer une quantité suffisante pour commencer les essais d'hydrogénation qu'ils avaient en vue.

F. R.

Sur la β-dinaphtyl-p.-phénylène-diamine et ses dérivés; L. RUEFF (*D. ch. Ges.*, t. **22**, p. 1080). — *β-Dinaphtyl-p.-phénylène-diamine* $C^6H^4(AzH.C^{10}H^7)^2$. — On obtient cette base en chauffant la p.-phénylène-diamine avec du β-naphtol en excès, pendant plusieurs heures, à 200°, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'eau. Elle cristallise en feuillets incolores, fusibles à 235°. Elle est à peu près insoluble dans l'alcool bouillant, l'éther et la benzine, soluble à chaud dans l'acide acétique cristallisable et le cumène; elle distille dans le vide au-dessus de 400° en se décomposant très légèrement. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré se colore en violet-vert, puis en bleu intense par addition d'azotate ou mieux d'azotite de sodium.

La β-dinaphtyl-p.-phénylène-diamine est douée de propriétés basiques faibles; son *picrate* $C^6H^4(AzH.C^{10}H^7)^2 2C^6H^2(AzO^2)^3OH$ cristallise en aiguilles noires, brillantes. Son dérivé *diméthylé*, peu soluble dans l'alcool et l'éther, facilement soluble dans la benzine bouillante, fond à 108°.

Dérivé diacétylé, cristallise en feuillets blancs, fusibles à 210°; peu solubles dans la benzine froide, facilement soluble dans la benzine bouillante.

Dérivé dibenzoylé, feuillets blancs, fusibles à 220°, presque insolubles dans l'alcool et l'éther, solubles dans la benzine bouillante. F. R.

Sur les acides oxynaphtoïques sulfoconjugués; K. KÖNIG (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 787).—*Acide α-oxynaphtoïque monosulfoné*. — On ajoute peu à peu 1 partie d'acide α-oxynaphtoïque en poudre fine à 2 parties d'acide sulfurique fumant à 20 0/0 SO^3 et 3 parties d'acide sulfurique ordinaire. Le mélange est refroidi extérieurement par l'eau glacée. L'action étant terminée, on chauffe au bain-marie vers 60°; la masse se solidifie. On purifie le produit en le faisant cristalliser dans l'eau presque bouillante. On obtient ainsi des lamelles qui renferment $5H^2O$, très solubles dans l'eau et dans l'alcool; les solutions alcalines présentent une fluorescence bleue.

Sel de sodium acide $C^{10}H^5(OH)(CO^2H)(SO^3Na)$. — On ajoute une solution saturée de soude à une dissolution chaude de l'acide sulfoné. On purifie le sel précipité par cristallisation dans l'eau bouillante; on obtient des aiguilles soyeuses très solubles dans l'eau.

Le *sel de baryum acide* $[C^{10}H^5(OH)(CO^2H)(SO^3)]^2Ba$ se prépare

d'une manière analogue. Il est peu soluble dans l'eau froide. On obtient des sels neutres en traitant l'acide sulfoné par les carbonates.

Le *sel de baryum neutre* $C^{10}H^5(OH){<}^{CO^2}_{SO^3}{>}Ba$ est peu soluble dans l'eau, même à chaud. Il cristallise en houppes formées de fines aiguilles.

On obtient un *sel de sodium basique* $C^{10}H^5(ONa)(CO^2Na)(SO^3Na)$ en chauffant l'acide avec de la soude caustique en excès. On le purifie par cristallisation dans une petite quantité d'eau froide. On obtient ainsi des aiguilles vitreuses de plusieurs centimètres de longueur.

Acide α-oxynaphtoïque disulfoné $C^{10}H^4(OH)(CO^2H)(SO^3H)^2$. — On opère comme pour l'acide monosulfoné avec les proportions suivantes : 1 partie d'acide oxynaphtoïque et 4 parties d'acide sulfurique fumant. Par cristallisation dans l'eau, on obtient de magnifiques aiguilles étoilées, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, qui renferment $4H^2O$. Les dissolutions alçalines présentent une fluorescence intense d'un vert bleuâtre.

Le sel *acide de potassium* $C^{10}H^4(OH)(CO^2H)(SO^3K)^2$ s'obtient en ajoutant du chlorure de potassium à une dissolution chaude de l'acide.

Le *sel neutre de baryum* $[C^{10}H^4(OH)(CO^2)(SO^3)]^2Ba^3$ cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau. On l'obtient en saturant, par le carbonate de baryum, la dissolution chaude et étendue de l'acide disulfoné. G. DE B.

Sur la constitution de l'acide β-naphtol-α-monosulfonique ; O. N. WITT (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3189). — En chauffant en vase clos avec HCl l'acide amidonaphtolsulfonique dérivant de l'acide β-naphtol-α-sulfonique, pendant 4-5 heures, à 120°, le groupe AzH^2 est éliminé et il se forme de la dioxynaphtaline. La liqueur, filtrée et additionnée de chlorure ferrique, fournit des flocons jaunes de β-naphtoquinone qui a été caractérisée par sa transformation en azine.

Le groupe AzH^2 de l'amido-β-naphtol-α-monosulfoné occupe donc la position α_1. L'acide β-naphtol-α-monosulfonique renferme donc la place α_1 libre, où vient se souder le groupement azoïque.

G. DE B.

Sur les produits de réduction des couleurs azoïques de la série de la naphtaline; O. N. WITT (*D. ch. G.*, t., **21**, p. 3468). — Il existe actuellement dans le commerce un grand nombre de matières colorantes azoïques. Leur analyse est assez difficile à cause de l'ignorance dans laquelle on se trouve sur la nature de leurs produits de réduction. C'est cette lacune que l'auteur a cherché à combler en partant de corps de décomposition déterminée.

On sait que les corps azoïques, soumis à l'action de réducteurs puissants, se scindent à la double liaison d'azote, en régénérant, d'un côté la base dont on a employé le dérivé diazoïque, de l'autre un dérivé amidé du second composant de la couleur. En réduisant par exemple l'orangé II, qui a pour formule

$$C^6H^4<^{SO^3H}_{Az=Az-C^{10}H^6.OH},$$

on obtient de l'acide sulfanilique $C^6H^4<^{SO^3H}_{AzH^2}$ et de l'amido-β-naphtol $C^{10}H^6<^{OH}_{AzH^2}$.

Le mode opératoire indiqué par l'auteur est le suivant :

On dissout 1 gramme de matière colorante dans la moindre quantité d'eau bouillante possible (de 10 à 20 grammes suivant la nature du corps). On ajoute à la liqueur à chaud 6 centimètres cubes d'une dissolution de 40 grammes de chlorure stanneux dans 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur ($D = 1.19$). Cette quantité correspond à 2 grammes de sel d'étain. Généralement la réduction et la décoloration sont presque instantanées et accompagnées d'une ébullition tumultueuse; suivant la nature du produit employé l'amidonaphtol ou la diamine se séparent à chaud encore ou à froid, ou bien la liqueur reste claire. Ce mode d'agir permet déjà de diviser les matières colorantes en plusieurs catégories principales.

I. Dérivés du β-naphtol. — L'orangé II, traité comme il a été dit ci-dessus, fournit un liquide limpide qui cristallise par le refroidissement. On obtient ainsi avec facilité des aiguilles de chlorhydrate d'amido-β-naphtol pur. Par addition d'acétate de sodium à la solution aqueuse de ce chlorhydrate, on obtient l'amidonaphtol libre. Le chlorure ferrique donne des aiguilles brunes de β-naphtoquinone.

II. Dérivés de l'acide β-naphtol-monosulfonique. — Sur les sept isomères prévus par la théorie, quatre sont connus et appliqués

industriellement, ainsi qu'il ressort du tableau suivant :

I.	II.	III.	IV.
SO^3H, OH	OH, SO^3H	SO^3H, OH	OH, SO^3H
Acide pour crocéine (Bayer).	Acide de Schaeffer.	Acide F. (Cassella), acide δ (Bayer et Duisberg).	Acide γ (Dahl et Cie).

1° *Acide amido-β-naphtol-α-sulfonique.* — Lors de la réduction de la matière colorante, le dérivé amidé commence à se déposer à chaud. On le purifie par dissolution dans l'eau chargée d'acétate de sodium. Par le refroidissement de cette liqueur, le dérivé amidé se sépare en lamelles rosées, très peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans les alcalis. Les dissolutions alcalines se colorent rapidement en brun à l'air. Cet acide amidé ne donne pas de dérivé diazoïque avec l'acide nitreux et se s'unit pas aux autres corps diazoïques. En revanche, chauffé avec du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline dans l'acide acétique à 50 0/0, il fournit un produit de condensation violet virant au rouge sous l'influence de la soude caustique.

2° *Acide amido-β-naphtol-β-sulfonique.* — Ce corps se sépare déjà à chaud pendant la réduction de la matière colorante dérivant de la diazobenzine. On le purifie de la manière suivante : L'acide brut est mélangé avec de l'acide acétique cristallisable et chauffé à l'ébullition ; on ajoute peu à peu une dissolution chaude à 20 0/0 d'acétate sodique, jusqu'à ce qu'on obtienne un liquide limpide. On filtre et on ajoute à chaud de l'acide chlorhydrique. L'acide amidé se sépare ; on filtre immédiatement, on lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther et on dessèche. Le corps obtenu se dissout dans les alcalis en donnant des solutions aussi altérables que celle du pyrogallol. Il ne se combine pas à la nitrosodiméthylaniline, mais aux dérivés diazoïques, en donnant des colorations stables. Le dérivé diazoïque de l'acide sulfanilique fournit ainsi une belle couleur d'un rouge fuchsine, qui ne teint pas la laine.

3° *Acide amido-β-naphtol-δ-sulfonique.* — On l'obtient comme les corps précédents. Il jouit de propriétés analogues, ne se combine pas à la nitrosodiméthylaniline et s'unit, quoique lentement, à certains dérivés diazoïques. L'acide paradiazobenzine-sulfonique est sans action (différence d'avec le dérivé β).

4° *Acide amido-β-naphtol-γ-monosulfonique.* — Ce corps s'ob-

tient comme les précédents et jouit de propriétés analogues. C'est le plus stable des quatre isomères. Il ne se combine ni aux corps diazoïques ni à la nitrosodiméthylaniline.

III. Dérivés des acides β-naphtoldisulfoniques. — On connaît actuellement deux dérivés disulfonés du β-naphtol : l'un dérivé de l'acide monosulfoné de Schæffer (ββ), c'est l'acide du sel R industriel; l'autre de l'acide α-monosulfoné (acide du sel J). L'acide disulfoné, dérivant de l'acide α-monosulfoné *pur*, a été nommé acide β-naphtol-γ-disulfonique. Quant à l'acide de sel R, le nom adopté actuellement est acide β-naphtol-α-disulfonique.

1° *Acide amido-β-naphtol-α-disulfonique.* — Le produit dérivant de l'union de la diazobenzine avec le sel R se trouve dans le commerce sous le nom de ponceau 2 J. Il renferme toutefois toujours des traces du dérivé monosulfoné de Schaeffer.

Le ponceau 2 J donne, par la réduction, une liqueur claire qui ne cristallise qu'au bout d'un certain temps. La cristallisation est beaucoup plus rapide si, après décoloration, on additionne le liquide de son volume de solution saturée de NaCl. On filtre à la trompe, on lave à l'alcool et à l'éther et on sèche. Le dérivé amidé ainsi obtenu constitue un sel sodique mono-acide ; il n'est stable qu'à l'état sec; ses dissolutions aqueuses se décomposent très rapidement en donnant le sel d'un nouvel acide qui a probablement pour formule $C^{10}H^{4}(OH)^{2}(SO^{3}AzH^{4})(SO^{3}Na)$, l'amidogène ayant été remplacé par OH sous l'influence de l'eau.

L'acide amidodisulfonique ne se combine ni aux dérivés diazoïques ni à la nitrosodiméthylaniline. Il réduit instantanément les sels d'argent à l'état d'argent métallique.

2° *Acide amido-β-naphtol-γ-disulfonique.* — Ce corps s'obtient d'une manière analogue au précédent au moyen de l'orangé J du commerce. On obtient un sel monoacide

$$C^{10}H^{4}(AzH^{2})(OH)(SO^{3}H)(SO^{3}Na),$$

qui cristallise en ramifications formées de cristaux prismatiques; il est notablement plus stable que son isomère, s'altère moins à l'air et ne se combine ni à la nitrosodiméthylaniline ni aux dérivés diazoïques. Le nitrate d'argent n'est réduit qu'au bout de quelques minutes en argent métallique. En faisant bouillir sa dissolution aqueuse, on obtient un dérivé de la dioxynaphtaline, mais beaucoup moins facilement pour le dérivé α précédemment décrit.

Chaque dérivé de naphtol, décrit dans les pages précédentes, correspond à un dérivé de la naphtylamine de même constitution.

Comme on le verra plus loin, toutes les substances ainsi obtenues dérivent des orthonaphtylènediamines, ce qui démontre que les corps diazoïques s'unissent à la molécule naphtylique en ortho par rapport à OH ou AzH^2.

IV. Dérivés de la β-naphtylamine. — En soumettant à la réduction le corps azoïque résultant de l'union de l'acide para-diazobenzine-sulfonique et de la β-naphtylamine, il se sépare déjà à chaud des cristaux de chlorhydrate d'orthonaphtylènediamine, dont la réaction caractéristique avec la phénanthrènequinone permet de constater la présence.

V. Dérivés des acides β-naphtylamine-monosulfoniques.—On connaît quatre isomères qui correspondent aux dérivés sulfonés du β-naphtol.

Le dérivé correspondant à l'acide α-sulfoné s'unit à la diazobenzine pour donner une matière colorante jaune. Ce corps n'est pas un corps azoïque, mais il appartient à la classe des corps diazoximidés. En effet, soumis à la réduction, il régénère simplement l'acide sulfoné de la β-naphtylamine qui lui a donné naissance.

Acide orthonaphtylène-diamine-β-monosulfonique.— La matière première qui a servi à l'auteur est le brun d'or dérivé de la diazobenzine. Le produit de réduction se dépose à chaud; on le purifie par dissolution dans l'acétate de sodium et précipitation par un acide. Ce corps est peu soluble dans l'eau. Ses dissolutions alcalines s'altèrent rapidement à l'air. Il se combine à la phénanthrènequinone en donnant une azine soluble en violet rouge dans l'acide sulfurique concentré. L'eurhodol correspondant se dissout en bleu d'outremer dans l'acide sulfurique concentré; par addition d'eau, on obtient, au bout de quelques instants, un précipité d'un rouge cerise.

Acide orthonaphtylène-diamine-δ-sulfonique.— Obtenu comme le précédent; il est beaucoup plus soluble dans l'eau. — L'eurhodol correspondant se dissout en violet dans l'acide sulfurique concentré. Par addition d'eau, on obtient un précipité d'un rouge brun.

Acide orthonaphtylène-diamine-γ-sulfonique. — Ce corps se dépose à chaud de la liqueur réduite; il est un peu plus soluble dans l'eau que le dérivé β. L'azine correspondante se dissout en violet dans l'acide sulfurique concentré. L'eurhodol donne un liquide violet-noirâtre. Par addition d'eau, on obtient d'abord un liquide rouge limpide qui donne, au bout de quelque temps, des flocons d'un rouge sale.

VI. DÉRIVÉS DES ACIDES β-NAPHTYLAMINEDISULFONIQUE. — On ne connaît que deux dérivés disulfonés de la β-naphtylamine; l'un d'eux, l'acide β-naphtylamine-γ-disulfonique, n'est pas susceptible de se combiner aux dérivés diazoïques.

L'acide α-disulfonique, associé à un dérivé diazoïque et soumis à la réduction, fournit l'acide amidé correspondant. On isole ce dernier par addition d'acide chlorhydrique. Il est soluble dans l'eau et s'oxyde moins facilement que l'acide γ-monosulfoné. L'azine correspondante se dissout en rouge bleuté dans l'acide sulfurique concentré, l'eurhodol donne un liquide d'un bleu verdâtre.

G. DE B.

Sur les acides sulfonés de l'α-naphtol; F. BENDER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 993). — Il existe un grand nombre de procédés pour préparer des dérivés sulfonés de l'α-naphtol; mais les données qu'on a sur ces acides sont souvent contradictoires, ce qui provient en partie du fait qu'il n'a pas toujours été suffisamment tenu compte des rendements obtenus; que, dans ces conditions, les produits secondaires ont été quelquefois considérés comme les produits principaux de la réaction, et qu'en outre aucun des acides sulfonés de l'α-naphtol préparés jusqu'ici n'est caractérisé par des réactions bien nettes.

L'auteur, qui s'occupe depuis longtemps de la sulfonation de l'α-naphtol, a observé un certain nombre de faits qui lui ont permis d'établir la constitution de quelques-uns de ces acides.

Certains acides α-naphtolsulfonés abandonnent le groupe sulfo avec une grande facilité par l'ébullition avec les acides, tels que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique modérément dilué (ce qui peut arriver dans la sulfonation même), tandis que d'autres acides retiennent énergiquement leur groupe sulfo.

Il existe dans la molécule du naphtol deux positions desquelles le groupe sulfo est facilement éliminé.

Lorsqu'on fait réagir sur ces acides naphtolsulfonés de l'acide nitrique, le groupe sulfo est éliminé et remplacé par le groupe AzO^2, qui se fixe dans la même position. La nitration est nette seulement dans le cas où le groupe nitro remplace un autre groupe substituant, tels que le groupe AzO^2 ou le groupe nitroso; si, au contraire, le groupe AzO^2 remplace un atome d'hydrogène, la réaction est toujours accompagnée de la formation de produits secondaires.

L'action des composés diazoïques et de l'acide nitreux est caractéristique pour établir des distinctions entre les différents acides

naphtolsulfonés. Quelques-uns de ces acides, en effet, ne fournissent pas de matières colorantes azoïques, ce qui s'explique par le fait que le groupe sulfo occupe dans ces acides la position dans laquelle le groupe diazoïque est susceptible d'entrer.

Les acides qui ne donnent pas de matières colorantes azoïques ne fournissent pas non plus de dérivés nitrosés ; ce sont ceux qui renferment deux groupes sulfo facilement substituables par l'hydrogène ou par le groupe AzO^2.

On peut donc en conclure que les groupes diazoïque, AzO^2, nitroso et les groupes sulfo facilement éliminables entrent tous dans la molécule du naphtol dans la même position.

On a préparé jusqu'ici, au moyen de l'α-naphtol, les acides suivants :

1° Acide monosulfoné de Schæffer et Baum ;

2° Acide α-naphtol-α-monosulfoné, obtenu aussi au moyen de l'acide naphtionique ;

3° Acide monosulfoné de Liebmann ;

4° Acide disulfoné au moyen duquel on prépare industriellement le dinitronaphtol ;

5° Acide disulfoné fournissant un dérivé nitrosé et des matières colorantes azoïques (Griess et autres) ;

6° Acide trisulfoné (Badische Anilin und sodafabrik).

Les principales propriétés de ces acides sont les suivantes :

Les acides monosulfonés 1 et 2 donnent des matières colorantes azoïques ; ils se transforment par l'acide nitrique, avec coloration rouge et formation de résines, en dinitronaphtol et fournissent des dérivés nitrosés bien cristallisés.

L'acide 3 fournit des matières colorantes azoïques et disazoïques, et par nitration une petite quantité d'acide dinitronaphtolsulfoné ; son dérivé nitrosé cristallise bien.

L'acide disulfoné 4 ne donne ni matière colorante azoïque ni dérivé nitrosé ; il fournit par nitration du dinitronaphtol ; la réaction est très nette.

L'acide disulfoné 5 donne des matières colorantes azoïques et des dérivés nitrosés ; il se transforme par la nitration en acide dinitronaphtolsulfoné ; le dérivé nitrosé peut être facilement nitré.

L'acide trisulfoné 6 ne fournit ni matières colorantes azoïques ni dérivés nitrosés ; il se transforme d'une manière nette par nitration en acide dinitronaphtolsulfoné.

L'auteur montre par des exemples comment, en observant les réactions produites sur les acides naphtolsulfonés au moyen de

l'acide nitreux, de l'acide nitrique et des dérivés diazoïques, on peut arriver à en déterminer la constitution.

Une série de recherches faites dans cette direction permettent d'établir que :

1° Les acides monosulfonés 1 et 2 se transforment très rapidement lorsqu'on opère à une température élevée ; par la méthode de Schæffer, il se forme déjà, en même temps que ces acides, de l'acide disulfoné 4 ;

2° Lorsqu'on emploie beaucoup d'acide sulfurique fort (spécialement de l'acide sulfurique fumant), la sulfonation se passe, à mesure qu'on élève la température, d'après le schéma suivant :

Acides monosulfonés (1 et 2); acide disulfoné (4); acide trisulfoné; acide disulfoné (5).

3° Lorsqu'on emploie peu d'acide sulfurique ordinaire, il se forme peu d'acide trisulfoné, mais l'acide disulfoné 4 qui prend naissance se transforme en son isomère 5.

Acides monosulfonés (1 et 2); acide disulfoné (4); acide disulfoné (5).

Lorsqu'on travaille avec un excès modéré d'acide sulfurique, la sulfonation se passe simultanément, d'après les deux schémas ci-dessus.

Lorsqu'on chauffe à une température élevée, dans les deux cas, l'acide disulfoné formé se transforme, avec dégagement d'acide sulfureux, en acide monosulfoné 3. F. R.

Action du chlore sur le β-naphtol. Recherches sur l'α-pentachloro-β-acétonehydronaphtaline et sur une combinaison de la tétrachloro-β-acétonenaphtaline avec l'hexachloro-β-acétonehydronaphtaline (IV); **Th. ZINCKE** et **O. KEGEL** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1024 ; voir *Bull.*, 3e série, t. **1**, p. 515). — Les auteurs ont décrit précédemment une pentachloro-acétonehydronaphtaline qu'ils avaient obtenue par l'action du chlore sur l'α-trichloro-acétone

CCl^2
CO
CH
CCl

en solution acétique ; ils ont reconnu depuis que ce composé est, en réalité, une combinaison de tétrachloro-β-acétonenaphtaline avec l'hexachloro-β-acétonehydronaphtaline, et, d'autre part, ils sont

arrivés à préparer l'α-*pentachloro*-β-*acétonehydronaphtaline* $C^6H^4 \langle \begin{matrix} CCl^2-CO \\ | \\ CCl^2-CHCl \end{matrix}$, en faisant réagir le chlore sur l'α-trichloro-β-acétonenaphtaline en solution dans 15 à 20 parties de sulfure de carbone. Ce composé cristallise dans le sulfure de carbone en gros cristaux brillants, fusibles vers 123°. Il est peu soluble dans la benzine, facilement soluble dans l'éther ; il dégage facilement de l'acide chlorhydrique pour donner le dérivé tétrachloré correspondant, propriété qui caractérise aussi son isomère, l'α-pentachloro-α-acétone, tandis que la β-pentachloro-β-acétone en est privée. Ce fait peut s'expliquer, d'après les auteurs, par les différentes positions occupées par l'atome d'hydrogène soumis à l'influence des autres atomes ; les formules de constitution suivantes rendent compte de cette hypothèse :

CO, CCl², CHCl, CCl²
α-Pentachloro-α-acétone.

CCl², CO, CHCl, CCl²
α-Pentachloro-β-acétone.

CCl², CO, CCl², CHCl
β-Pentachloro-β-acétone.

Combinaison de la tétrachloro-β-acétonenaphtaline avec l'hexachloro-β-acétonehydronaphtaline

$$C^6H^4 \langle \begin{matrix} CCl^2-CO \\ | \\ CCl=CCl \end{matrix} + C^6H^4 \langle \begin{matrix} CCl^2-CO \\ | \\ CCl^2-CCl^2 \end{matrix}.$$

On peut obtenir cette combinaison au moyen soit de l'α-α-dichloro-β-naphtol, soit de l'α-trichloro-β-acétonenaphtaline, en les traitant en solution acétique par le chlore. Elle cristallise dans l'acide acétique cristallisable en doubles pyramides rhombiques de la couleur et de l'apparence des cristaux de soufre ; elle fond à 86-87°. F. R.

Sur la mononitroso- et la dinitrosonaphtorésorcine ; St. de KOSTANECKI (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1342). — *Mononitrosonaphtorésorcine* (*oxynaphtoquinone-oxime*)

$$C^{10}H^5(O.AzOH)OH.$$

On obtient ce composé en faisant réagir sur une dissolution d'une molécule d'oxynaphtoquinone, dans la soude caustique étendue (2 mol.), une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine (1 mol.). Le produit de la réaction, filtré, lavé et pressé, se dépose de sa solution dans l'acide acétique, par addition d'eau, en aiguilles, qui

commencent à se décomposer vers 180°, presque insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Les sels ferreux donnent avec sa solution alcoolique une laque verte, les sels ferriques une laque brun foncé, le sulfate de cobalt un précipité vert foncé, le sulfate de nickel un précipité rouge écarlate. L'oxynaphtoquinone-oxime a la propriété de teindre les tissus mordancés.

Monochloro-mononitroso-naphtorésorcine $C^{10}H^4Cl(O.AzOH)OH$. — L'acide chloronaphtalique

O
OH
Cl
O

réagit sur l'hydroxylamine avec la même facilité que l'oxynaphtoquinone. Le produit obtenu cristallise dans l'acide acétique cristallisable en aiguilles jaunes, qui commencent à se décomposer vers 178°. Il fournit avec les sels métalliques des laques, comme le produit non chloré, et se fixe aussi sur tissus mordancés.

La mononitrosonaphtorésorcine possède la constitution

AzOH
OH
O

elle présente beaucoup d'analogie quant à ses propriétés avec la mononitrosorésorcine.

Dinitrosonaphtorésorcine $C^{10}H^4(O.AzOH)^2$. — Ce composé a été préparé par l'action du nitrite de sodium sur le dérivé mononitrosé en solution dans les alcalis étendus et précipitation par un acide dilué. Il cristallise dans l'alcool en feuillets faiblement jaunâtres, qui commencent à se décomposer vers 165°.

La dinitrosonaphtorésorcine est une matière colorante puissante qui se comporte au point de vue tinctorial comme la dinitrosorésorcine.

Elle fournit par réduction une amido-oxynaphtoquinone qui concorde par ses propriétés avec l'acide amidonaphtalique décrit par Merz et Weith, dont la constitution est :

O
OH
AzH^2
O

Ce qui prouve que la dinitrosonaphtorésorcine est constituée d'une manière analogue à la dinitrosorésorcine, sa formule de constitution étant :

AzOH
O
AzOH
O

F. R.

Sur les hydrures de chrysène; C. LIEBERMANN et L. SPIEGEL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 135). — Pour obtenir des produits d'hydrogénation du chrysène, il faut le chauffer en tube scellé pendant seize heures à 250-260° avec son poids de phosphore rouge et 5 parties d'acide iodhydrique (d=1,7). Par cristallisation du produit dans l'alcool on en extrait un corps de formule $C^{18}H^{30}$, fusible à 115° et qui bout à 353° sans décomposition. Dans les eaux-mères il reste un autre hydrocarbure liquide, difficile à séparer du précédent qu'il dissout et qui bout vers 360°. On parvient à l'isoler en le refroidissant dans un mélange réfrigérant, pour l'amener à l'état de masse épaisse et le laissant se réchauffer lentement sur des plaques poreuses. Il est alors absorbé au fur et à mesure de sa liquéfaction tandis que l'hydrocarbure solide reste sur la plaque. En épuisant ensuite les plaques à l'éther et distillant, on l'obtient sous forme d'une huile épaisse, répondant à la formule $C^{18}H^{28}$.

Ces deux hydrocarbures, et notamment le premier qui est saturé, se comportent vis-à-vis des réactifs comme les hydrocarbures $C^{n}H^{2n+2}$. La plupart des agents chimiques sont sans action : le brome, l'acide nitrique fumant, l'acide sulfurique, l'acide picrique. La chaleur rouge ne les altère pas; mais distillés sur de la poudre de zinc, ils se décomposent partiellement en donnant du chrysène.

O. S. P.

Sur les perhydrures des hydrocarbures aromatiques élevés; C. LIEBERMANN et L. SPIEGEL (*D. ch. Ges.*, t. **22**, p. 779). — Les auteurs ont appliqué à divers hydrocarbures aromatiques le procédé de réduction qu'ils avaient employé récemment pour le chrysène, afin de remplacer dans les noyaux les doubles liaisons par des simples et d'obtenir ainsi des composés saturés.

En général les perhydrures ainsi obtenus, de même que ceux de l'anthracène et du chrysène, présentent les propriétés des paraffines.

Le phénanthrène donne dans ces conditions un perhydrure

$C^{14}H^{10}.H^{14}$ bouillant entre 270° et 275°, ainsi qu'un composé moins hydrogéné $C^{14}H^{10}.H^{8}$, dont la purification est très difficile. Il bout vers 290° et n'a pas été étudié. Le perhydrure de phénanthrène se solidifie dans un mélange réfrigérant et fond à —3°. Les réactifs sont sans action sur lui à froid, mais l'oxydation à chaud le détruit à la longue sans donner de phénanthrènequinone. Distillé sur la poudre de zinc, il se décompose en donnant du phénanthrène et surtout de l'anthracène.

Le rétène ne fournit pas un produit saturé, mais fixe seulement 12 atomes d'hydrogène en donnant une huile de formule $C^{18}H^{30}$, incolore, fluorescente, qui bout à 336°. Le brome, l'acide nitrique, le mélange chromique l'attaquent à froid.

Le picène donne deux hydrures, l'un saturé $C^{22}H^{14}H^{24}$, cristallisé en aiguilles blanches, fusibles à 175° et bouillant au delà de 360°; l'autre $C^{22}H^{14}.H^{20}$, liquide, bout également au delà de 360°.

Avec l'acénapthène on obtient un perhydrure $C^{12}H^{10}.H^{10}$, qui bout entre 235 et 236° et est inactif au point de vue optique.

Le fluorène donne également un perhydrure $C^{13}H^{10}.H^{12}$, qui bout à 230°. O. S. P.

Synthèse de l'euxanthone; C. GRÆBE (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1405). — L'auteur est arrivé à la synthèse de l'*euxanthone* en faisant réagir l'anhydride acétique sur un mélange d'acide β-résorcylique et d'acide hydroquinone-carbonique et distillant le produit obtenu. Cette synthèse est donc analogue à la préparation de l'oxyde de diphénylène-acétone au moyen de l'acide salicylique, due à Perkin.

L'euxanthone artificielle est absolument identique à celle qu'on retire du jaune indien, et se distingue de l'iso-euxanthone obtenue au moyen de l'acide résorcylique par Bistrzycki et Kostanecki par des réactions colorées caractéristiques, qu'on observe en la traitant par l'amalgame de sodium et dissolvant le produit de réduction dans l'acide sulfurique.

Il résulte de ces faits que la formule de constitution de l'euxanthone est :

```
   /\—CO—/\OH
OH\/——O——\/
```

F. R.

Dérivés propyliques de l'anthranol; F. HALLGARTEN (*D. ch. Ges.*, t. **22**, p. 1069). — L'auteur a constaté que lorsqu'on introduit le groupe propyle dans l'anthranol, il se

forme simultanément deux combinaisons tautomères

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{c}CO\\C(C^3H^7)^2\end{array}\right\rangle C^6H^4 \quad \text{et} \quad C^6H^4\left\langle\begin{array}{c}C(C^3H^7)\\ | \\C(O.C^3H^7)\end{array}\right\rangle C^6H^4$$

Dipropylanthrone. — Éther propylique du propylanthranol.

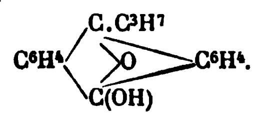
dont il décrit les dérivés suivants :

Dipropylanthrone. — On l'obtient en faisant bouillir pendant quatre heures une solution d'anthranol dans la potasse avec de l'iodure de propyle. Il cristallise dans la ligroïne ou la benzine en cristaux rhombiques presque incolores, fusibles à 124°, facilement solubles dans l'acide acétique cristallisable, l'éther, la benzine, et l'alcool bouillant. Il fournit, par oxydation en solution acétique au moyen de l'acide chromique, de l'anthraquinone.

Hydrure de dipropylanthracène $H^4C^6\left\langle\begin{array}{c}C(C^3H^7)^2\\CH^2\end{array}\right\rangle C^6H^4$. — Il se forme par l'action de l'acide iodhydrique en présence de phosphore amorphe et à 140-170° sur le dipropylanthrone. Il cristallise dans l'alcool en feuillets incolores, qui se ramollissent vers 46-47°.

Ether propylique du propylanthranol. — On le trouve dans la ligroïne qui a servi à purifier le produit de la réaction de l'iodure de propyle sur l'anthranol. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, fusibles à 72°, facilement solubles dans la ligroïne, la benzine, l'éther et l'alcool ; ses solutions étendues sont fluorescentes. Il forme avec l'acide picrique une combinaison, tandis que le dipropylanthrone n'en fournit pas.

Propyloxanthranol



Tandis que, par une oxydation violente, l'éther ci-dessus se transforme en anthraquinone, il fournit par oxydation ménagée, comme cela était à prévoir d'après sa formule de constitution, le propyloxanthranol, qui cristallise dans l'alcool en cristaux incolores, fusibles à 164°. Ce composé est facilement soluble dans l'acide acétique cristallisable et la benzine, difficilement soluble dans l'éther, insoluble dans la ligroïne et les alcalis. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une coloration rouge-jaune.

On l'obtient également en chauffant trois heures et demie l'anthraquinone avec de la poudre de zinc, de la potasse caustique en solution aqueuse et de l'iodure de propyle, d'après la méthode

générale employée par Liebermann pour la préparation des dérivés alcoylés de l'oxanthranol au moyen de l'anthraquinone. F. R.

Sur la constitution de la primuline : W. PFITZINGER et L. GATTERMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1063). — Tandis que Green (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 968) admet comme formule de constitution pour la *déhydrothiotoluidine*

$$CH^3.C^6H^3 \Big< \genfrac{}{}{0.5pt}{}{Az=CH}{S} \Big> C^6H^3.AzH^2,$$

les auteurs arrivent à la conclusion qu'elle doit être représentée par le schéma suivant :

$$CH^3.C^6H^3 \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Az \diagdown\!\!\diagdown}{\diagdown\; S \;\diagup} C.C^6H^4AzH^2.$$

Ils fournissent à ce sujet les preuves expérimentales suivantes :

Ils ont obtenu, par diazotation de la déhydrothiotoluidine en solution alcoolique bouillante, une substance fusible à 122-123°, qu'ils considèrent comme du *benzényl-p.-m.-amidothiocrésol*

$$CH^3.C^6H^3 \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Az \diagdown\!\!\diagdown}{\diagdown\; S \;\diagup} C.C^6H^5.$$

Ce composé est, en effet, identique à celui qu'on obtient par oxydation de la p.-thiobenzotoluide par la méthode de Jacobson, et à celui que Hess a préparé par l'action du chlorure de benzoyle sur le p.-m.-amidothiocrésol d'après la méthode générale de A.-W. Hofmann.

Le benzényl-p.-m.-amidothiocrésol se scinde par l'action des alcalis caustiques, comme cela est à prévoir d'après sa constitution, en acide benzoïque et en amidothiocrésol, qui a été caractérisé, vu son peu de stabilité, au moyen de son sulfure diazoïque déjà décrit par Jacobson et Ney.

$$CH^3.C^6H^3 \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Az \diagdown\!\!\diagdown}{\diagdown\; S \;\diagup} C.C^6H^5 + 2H^2O = C^6H^5COOH + C^6H^3 \begin{cases} CH^3(1) \\ AzH^2(4). \\ SH(3) \end{cases}$$

La déhydrothiotoluidine elle-même, en tant que dérivé amidé de la base ci-dessus, se décompose, comme les auteurs ont pu le constater, en acide p.-amidobenzoïque et en amidothiocrésol identique à celui dont il vient d'être question.

Les auteurs n'ont pas pu jusqu'ici arriver à des conclusions

aussi précises sur la constitution de la base de la primuline, celle-ci étant très difficile à obtenir pure.

Cependant ils ont obtenu, par décomposition de la primuline au moyen de la potasse caustique, un acide amidé, qui est très probablement l'acide p.-amidobenzoïque, de l'amidothiocrésol et probablement un dérivé du disulfure de diphénylène. Ils supposent que la base de la primuline se forme soit par condensation de deux molécules de déhydrothiotoluidine ou d'une molécule de cette base avec une molécule de p.-toluidine.

Il est possible encore que le poids moléculaire de la base de la primuline soit encore plus élevé, la présence des groupes méthyle et amido pouvant favoriser une nouvelle condensation.

F. R.

Sur les matières colorantes qui teignent les fibres mordancées (II) : **St. de KOSTANECKI** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1347 ; voir *Bull.*, t. **49**, p. 563). — L'auteur apporte quelques nouvelles et intéressantes preuves à l'appui des théories émises dans sa première communication, et il étend son étude aux *dioximes* et aux *oxyoximes*, ce qui lui permet d'établir les règles suivantes :

Les *ortho-quinone-dioximes*, dont le premier représentant est l'*o-naphtaline-dioxime*

AzOH
AzOH

teignent les fils mordancées.

Il en est de même des *orthooxyoximes* qui renferment le groupe

AzOH
OH

Cette règle, qui est vérifiée par plusieurs exemples, se déduit de la précédente et des règles déjà trouvées par l'auteur pour les matières colorantes à caractère phénolique. Dans ces deux classes, en effet, c'est la position ortho des deux groupes saliflables qui donne au composé la propriété de teindre les fils mordancés : or, puisque la présence soit de deux groupes isonitroso, soit de deux hydroxyles développe cette propriété, il vient naturellement à l'idée que celle d'un groupe isonitroso et d'un groupe hydroxyle en position ortho doit avoir la même influence

L'oxynaphtoquinone-oxime

AzOH
OH
O

dont il a été question dans un mémoire précédent, rentre dans cette catégorie, tandis que l'α-nitroso-α-naphtol

AzOH
O

ne se fixe pas sur tissu mordancé.

Le fait que le groupement atomique $\begin{matrix}\text{OH (1)}\\ \text{AzOH(2)}\end{matrix}$ de même que $\begin{matrix}\text{OH(1)}\\ \text{OH(2)}\end{matrix}$ et $\begin{matrix}\text{AzOH(1)}\\ \text{AzOH(2)}\end{matrix}$ fournit aux composés le pouvoir colorant semble prouver que dans un groupe tinctogène un hydroxyle ou un groupe isonitroso peuvent se remplacer mutuellement. Si cela était général, les orthoquinones $\begin{matrix}\text{O (1)}\\ \text{OH(2)}\end{matrix}$ devraient, d'une manière analogue aux orthonitrosophénols, teindre le coton mordancé.

L'expérience montre qu'en réalité plusieurs oxyquinones sont douées de cette propriété, mais le fait n'est pas absolument général, et les propriétés tinctoriales sont en tous cas très faibles.

Les composés qui renferment deux fois les groupes dont il vient d'être question sont des matières colorantes notablement plus fortes. L'auteur a pu constater le fait avec la *dioxyquinone*

O
OH
OH
O

avec l'acide *chloranilique*

O
OH OH
Cl Cl
O

avec l'acide *nitranilique*

$$\begin{array}{ccc} & O & \\ AzO^2 & \diagup\ \diagdown & OH \\ OH & \diagdown\ \diagup & AzO^2 \\ & O & \end{array}$$

et avec l'acide *rhodizonique*

$$\begin{array}{ccc} & O & \\ OH & \diagup\ \diagdown & O \\ O & \diagdown\ \diagup & OH \\ & O & \end{array}$$

F. R.

Action de l'acétone sur l'ortho- et sur le para-amidophénol; C. ENGLER et A. BAUER (*D. ch. Ges.*, t. **22**, p. 209). — *Ortho-oxy-α-γ-diméthylquinoléine*

$$OH.C^6H^3\left\langle\begin{array}{l} C(CH^3)=CH \\ \qquad\qquad\ | \\ Az\!=\!\!=\!\!=C.CH^3 \end{array}\right. .$$

On chauffe pendant quarante-huit heures à 170-180° du chlorhydrate d'orthoamidophénol séché à 110° avec 3 molécules d'acétone. A l'ouverture des tubes, il se dégage une grande quantité de méthane, formé d'après l'équation:

$$C^6H^4(AzH^2)(OH) + 2CO(CH^3)^2 = C^{11}H^{11}AzO + 2H^2O + CH^4.$$

On fait bouillir le contenu des tubes avec de l'acide chlorhydrique et on entraîne les corps volatils par un courant de vapeur d'eau ; le liquide filtré est additionné avec précaution d'une dissolution de carbonate de sodium ; on lave le précipité, on le dissout dans l'alcool et on ajoute de l'acide sulfurique ; il se dépose alors le *bisulfate* $C^{11}H^{11}AzO.H^2SO^4$, sous la forme d'aiguilles soyeuses incolores. On redissout ce sel dans l'eau, on élimine l'alcool et on ajoute à froid une dissolution de bichromate de potassium. Le chromate formé se précipite en flocons jaunes, qu'on lave et qu'on traite par le carbonate de sodium pour mettre la base en liberté. L'oxydiméthylquinoléine fond à 65° et bout sans décomposition à 281°.

Elle se dissout aisément dans l'éther, la benzine et le chloroforme. Le *chlorhydrate* cristallise en lamelles aplaties. Le *chloroplatinate* $(C^{11}H^{11}AzO)^2H^2PtCl^6 + 2H^2O$ forme des aiguilles soyeuses d'un jaune clair, qui perdent l'eau de cristallisation à 110° en prenant une couleur aurore.

Le *bichromate* $(C^{11}H^{11}AzO)^2H^2Cr^2O^7$ forme un précipité jaune-

citron, peu soluble dans l'eau froide et formé d'aiguilles microscopiques. Le *picrate* $C^{11}H^{11}AzO.C^{6}H^{3}Az^{3}O^{7}$ est jaune, insoluble dans l'eau et ne peut être fondu sans décomposition.

Para-oxy-α-γ-diméthylquinoléine. — Ce corps se prépare d'une manière analogue au dérivé ortho au moyen du p-amidophénol. Il cristallise dans l'alcool en prismes incolores, fusibles à 214° et bouillant au-dessus de 360° en se décomposant. Le chlorure ferrique le colore en brun, tandis qu'il donne une coloration verte avec le dérivé de l'orthosérie. Le *chlorhydrate* cristallise en aiguilles solubles dans l'eau. Le *chloroplatinate* cristallise en aiguilles aplaties de couleur jaune, qui renferment $2H^{2}O$.

Le *sulfate neutre* $(C^{11}H^{11}AzO)^{2}H^{2}SO^{4}$ cristallise en aiguilles soyeuses blanches. Le *picrate* forme des lamelles jaunes, fusibles à 215° en se décomposant. Le *bichromate* est un précipité brun, amorphe. G. DE B.

Sur les acides α-phényle-naphtocinchoniniques; OSC. DOEBNER et P. KUNTZE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **249**, p. 109 à 136). — Ces acides ont été obtenus, comme les acides cinchoniniques substitués de la note précédente, en employant les naphtylamines α et β. Ces acides s'obtiennent très aisément, sont très stables et donnent des sels bien cristallisés. La chaleur les dédouble en CO^{2} et α-phényle-naphtoquinoléines.

L'*acide α-phényle-α-naphtocinchoninique*

$$C^{10}H^{6}\begin{cases} \alpha Az = C.C^{6}H^{5} \\ C(CO^{2}H) = CH \end{cases}.$$

On chauffe au bain-marie molécules égales d'acide pyruvique, d'α-naphtylamine et d'aldéhyde benzoïque en solution alcooliques. La réaction s'effectue aussi à froid en employant les solutions éthérées. Le produit est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid et dans l'éther, soluble dans l'alcool chaud, l'acide acétique chaud, l'acétone et le chloroforme. Il se dissout dans les acides minéraux concentrés, mais en est précipité par l'eau. Il est soluble dans les carbonates alcalins; la solution alcoolique offre une fluorescence bleue. Il fond à 300° en se dédoublant.

Le *phényle-α-naphtocinchoninate de sodium*

$$C^{20}H^{12}AzO^{2}Na + 0,5H^{2}O$$

cristallise par le refroidissement en aiguilles asbestoïdes. Le *sel*

de potassium est plus soluble et cristallise en courtes aiguilles. Le *sel d'ammonium*, très soluble, se dissocie facilement. Le *sel de calcium* $(C^{20}H^{12}AzO^2)Ca + 4H^2O$ est un précipité floconneux blanc; le *sel de zinc* est un précipité jaune-citron ; le *sel de plomb* est orangé et celui du *cuivre*, vert. Le sel d'argent est un précipité blanc. L'*éther* $C^{20}H^{12}AzO^2C^2H^5$ cristallise dans l'éther ordinaire en aiguilles orangées, fusibles à 103°.

α-Phényle-α-naphtoquinoléine $C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix} \alpha Az{=}C.C^6H^5 \\ \vert \\ CH{=}CH \end{matrix}\right.$. — Elle se produit nettement par le dédoublement sous l'influence de la chaux sodée et distille au delà de 360° sous forme d'une huile jaune, à fluorescence verte, qui se concrète dans le récipient. Elle cristallise dans l'alcool éthéré en aiguilles brillantes, jaune clair, fusibles à 68° ; ses solutions ont une fluorescence verte. Elle est soluble dans les acides concentrés, d'où l'eau la précipite de nouveau. Le *chloroplatinate* se précipite en flocons orangés. Le *picrate* $C^{19}H^{13}Az.C^6H^3(AzO^2)^3O$ fond à 167°.

Oxydation de l'acide phényle-α-naphtocinchoninique. — La constitution de cet acide est confirmée par les produits d'oxydation fournis par l'action de MnO^4K en solution alcaline. Le produit principal est un acide $C^{20}H^{13}AzO^6$ (fixation de O^4) qui donne de la diphénylpyridine lorsqu'on le chauffe avec de la chaux sodée ; c'est donc l'*acide diphénylpyridine-tricarbonique-α'*.

```
                 C-CO²H
                //    \
C⁶H⁴——C        C-CO²H
|      |        ||
CO²H   Az       CH
         \\    /
          C-C⁶H⁵
```

Cet acide est accompagné d'un autre acide $C^{19}H^{11}AzO^3$ qui constitue sans doute l'acide *α-phénylpyridine-phénylène-acétone-carbonique*

```
           C.CO²H
          /     \\
CO — C           CH
|    ||          |
C⁶H⁴-C          C.C⁶H⁵
       \       //
          Az
```

L'acide acétique très faible dissout le premier de ces acides, tandis que le second y est insoluble. Il y a en outre formation d'acide benzoïque.

L'*acide tricarbonique* $C^{20}H^{13}AzO^6$ se dépose par la concentration de la solution acétique. On le purifie par cristallisation de sa

solution alcoolique qu'on additionne d'eau. Il se sépare alors en aiguilles déliées, incolores, fusibles à 250° avec dégagement de CO^2. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, plus soluble dans l'eau acidulée, peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'acétone. Le *sel d'argent* $C^{20}H^{10}AzO^6Ag^3$ est un précipité floconneux blanc. Son sel ammoniacal précipite de même les sels de plomb, de mercure, de fer, de cuivre.

L'*α'-diphénylpyridine* $C^5H^3Az(C^6H^5)^2$ cristallise dans l'éther en aiguilles jaunes, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et fusibles à 71-73° ; à chaud elle répand une odeur de cannelle.

Le picrate, le chromate et le chloroplatinate sont cristallisés.

Acide acétone-carbonique $C^{19}H^{11}AzO^3$. — Il cristallise dans l'alcool aqueux en aiguilles orangées très légères, fusibles à 226°, insolubles dans l'eau. Il est soluble dans les acides concentrés d'où l'eau le reprécipite sans altération. La solution étendue du sel ammoniacal donne des précipités colorés avec les sels de calcium, baryum, plomb, cuivre, ferriques ; le sel d'argent $C^{19}H^{10}AzO^3Ag$ se précipite en flocons jaune clair.

Distillé avec de la chaux sodée, cet acide fournit une base fusible à 68° et cristallisant dans l'alcool en aiguilles jaunes. L'analyse de son chromate a conduit à la formule $(C^{18}H^{11}AzO^2)^2CrO^3$.

Elle constitue donc sans doute l'*α-phénylpyridine-phénylène-acétone* $CO\left\langle\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^5H^2Az(C^6H^5) \end{matrix}\right.$.

L'existence du groupe CO y est confirmée par la formation, sous l'influence de l'hydroxylamine, d'un composé isonitrosé, en lamelles fusibles à 84°.

Réduction de l'α-phényle-α-naphtoquinoléine. — Le sodium agit sur cette base dissoute dans l'alcool amylique maintenu en ébullition dans un appareil à reflux. Le produit de la réaction est la *tétrahydro-α-phényle-α-naphtoquinoléine* $C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix} AzH\text{-}CH.C^6H^5 \\ | \\ CH^2\text{-}CH^2 \end{matrix}\right.$, liquide sirupeux d'un jaune d'or, distillant au delà de 400°. C'est une base très faible, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool chaud et dans l'éther.

Acide α-phényle-β-naphtocinchoninique. — Il se prépare comme le composé α-naphtylique et se dépose aussitôt qu'on mélange les solutions alcooliques des principes constituants.

On le lave à l'alcool bouillant, dans lequel il est très peu soluble. On le purifie en le transformant en sel d'ammonium, qui cristallise

facilement par le refroidissement de sa solution aqueuse en longues aiguilles incolores. L'acide libre est soluble dans l'alcool additionné d'acide chlorhydrique et s'en dépose en aiguilles déliées d'un jaune citron ; cristallisé dans l'acide acétique, il est incolore. Il est très peu soluble dans tous les dissolvants neutres, se dissout dans les acides minéraux chauds et s'en dépose par le refroidissement. Enfin il se dissout à chaud dans les alcalis et dans leurs carbonates. Ses solutions ne sont pas fluorescentes.

Le *sel de potassium* $C^{20}H^{12}AzO^2K + 5H^2O$ cristallise par le refroidissement en longues aiguilles soyeuses. Le *sel de sodium* lui ressemble et renferme aussi $5H^2O$. Le *sel de calcium*

$$(C^{20}H^{12}AzO^2)^2Ca + 6H^2O,$$

obtenu par double décomposition avec le sel d'ammonium, se dépose en courtes aiguilles peu solubles à froid. Le *sel d'argent* se précipite en flocons blancs, le *sel de cuivre* en flocons verts et le sel de zinc en flocons jaunes.

α-Phényle-β-naphtoquinoléine $C^{19}H^{13}Az$. — Elle cristallise dans l'alcool éthéré en aiguilles soyeuses blanches ou en lamelles nacrées qui fondent à 188°. Elle est sublimable en fines aiguilles. Insoluble dans l'eau, elle se dissout dans l'alcool, l'éther, la benzine. Elle est insoluble dans les acides étendus, soluble dans les acides concentrés, avec une fluorescence bleu-vert; l'addition d'eau en précipite les sels correspondants, mais ceux-ci sont décomposés par l'eau pure. Sa composition a été confirmée par l'analyse du chloroplatinate, du picrate et du chromate. L'*iodéthylate*, obtenu par l'action de C^2H^5I à 190°, cristallise en lamelles orangées, fusibles à 232°, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. ED. W.

Recherches sur la narcotine; W. ROSER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **249**, p. 156 à 172). — Ce mémoire fait suite à ceux dont il a été rendu compte. (*Bull.*, 3e sér., t. **1**, p. 845.)

Cotarnine et iodure de méthyle. La combinaison s'effectue lentement à froid et fournit de l'*iodhydrate de cotarnine* $C^{12}H^{13}AzO^3.HI$ et de l'*iodure de cotarno-méthine-méthyline* $C^{14}H^{20}AzO^4.I$ peu soluble. Le premier est facilement soluble dans l'eau froide et dans l'alcool et cristallise en aiguilles brillantes jaunes.

L'addition de soude à sa solution en sépare la cotarnine en aiguilles aplaties, fusibles à 132-133°. Le second se dépose de sa solution bouillante en aiguilles jaunes ou en prismes brillants peu

colorés. Le chlorure correspondant $C^{14}H^{20}AzO^4Cl + 3H^2O$, obtenu par digestion avec le chlorure d'argent, cristallise dans l'alcool en lamelles, dans l'eau en cristaux volumineux qui perdent les $3H^2O$ à 100°. Le *chloroplatinate* cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles orangées. Le *chloromercurate* est un précipité cristallin soluble dans l'eau bouillante. On obtient un *periodure* en petites aiguilles d'un brun violacé par l'addition d'iodure ioduré de potassium à la solution alcoolique du chlorure.

Lorsqu'on traite l'iodure, ou plutôt le chlorure plus soluble, par la soude, il se sépare des gouttelettes huileuses d'un composé indifférent, la *cotarnone* $C^{11}H^{10}O^4$, et il se dégage de la triméthylamine; la cotarnone se concrète en une masse cristalline par le refroidissement. Ce corps résulte du dédoublement de l'hydrate de cotarno-méthine-méthyline :

$$C^{14}H^{20}AzO^4(OH) = C^{11}H^{10}O^4 + H^2O + Az(CH^3)^3.$$

Ce dédoublement montre que les deux groupes CH^3 fixés sur la molécule sont unis à l'azote comme le méthyle originaire de la cotarnine (fait établi par M. de Gerichten); la formule moléculaire de l'iodure en question est donc $C^{11}H^{11}O^4Az(CH^3)^3I$.

Discutant le mode de formation de cet iodure et considérant que la cotarnine ne peut être déshydratée sans décomposition, l'auteur arrive aux conclusions suivantes :

La cotarnine libre n'a pas pour formule $C^{12}H^{13}AzO^3.H^2O$, mais $C^{12}H^{15}AzO^4$; elle constitue une base secondaire $C^{11}H^{12}O^4{=}Az\text{-}CH^3$ et tend par conséquent à fixer $2CH^3I$, avec séparation de IH, qui s'unit à une autre molécule de cotarnine avec déplacement de H^2O. La cotarnine ne constitue une chaîne pyridique que dans ses sels.

Cotarnone $C^{11}H^{10}O^4$. — Ce corps est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, assez soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, et cristallise dans l'alcool en petits rhombes fusibles à 78°. Les alcalis ne l'altèrent pas et les acides le décomposent. La cotarnone en solution chloroformique fixe directement du brome, mais le produit formé est résineux.

Un des atomes d'oxygène de la cotarnone y est évidemment contenu à l'état de méthoxyle. Un autre constitue un groupe carbonyle, comme le montre l'action de l'hydroxylamine qui donne de la *cotarnonoxime* $C^{10}H^{11}O^3(AzOH)$. Celle-ci est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et cristallisable en fines aiguilles, qui fondent et se décomposent à 130-132°.

Acide cotarnique $C^8H^6O^3(COOH)^2$. — C'est le produit d'oxydation de la cotarnone par le permanganate de potassium. En neutralisant la liqueur filtrée par HCl et ajoutant du chlorure de baryum, on précipite le sel barytique cristallin peu soluble $C^{10}H^6O^7Ba$. L'acide libre, peu soluble dans l'eau froide, cristallise en petites tables fusibles en se décomposant à 178° ; le produit concrété fond alors à 162°, point de fusion de l'*anhydride* $C^{10}H^6O^6$, qui régénère l'acide par l'ébullition avec l'eau. Le *sel acide de potassium*

$$C^{10}H^7O^7K + 2,5H^2O$$

cristallise en petites aiguilles brillantes de la solution primitive neutralisée par HCl. Sa solution donne avec le nitrate d'argent un précipité cristallin de *cotarnate neutre* $C^{10}H^6O^7Az^2$.

L'action de l'iodure d'éthyle est semblable à celle de l'iodure de méthyle. L'iodure quaternaire formé, ou plutôt son hydrate, se dédouble en cotarnone et diéthylméthylamine.

L'*hydrastinine*, dont la cotarnine paraît être le dérivé oxyméthylé, donne avec l'iodure de méthyle, puis par l'action de la soude, un corps neutre huileux, qui paraît être à l'hydrastinine ce que la cotarnone est à la cotarnine.

L'auteur conclut des faits consignés dans ses mémoires successifs sur la cotarnine en attribuant les formules de structure suivantes à la cotarnine et à ses dérivés

Cotarnine..........................	$(C^8H^6O^3)'' <^{CHO}_{CH^2.CH^2.AzHCH^3}$
Iodure de cotarnométhine-méthylium.	$(C^8H^6O^3)'' <^{CHO}_{CH^2.CH^2.Az(CH^3)^3I}$
Cotarnone..........................	$C^8H^6O^3 <^{CHO}_{CH=CH^2}$
Acide cotarnique..................	$C^8H^6O^3 = (COOH)^2$
Cotarnonoxime...............	$C^8H^6O^3 <^{CH(AzOH)}_{CH=CH^2}$

Enfin le schéma suivant rend compte de l'élimination d'eau lorsque la cotarnine s'unit à un acide

$$C^8H^6O^3 \begin{cases} CH=[O \quad H^2]Az.CH^3.I \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH^2 \text{———} CH^2 \end{cases} .$$

ED. W.

Identité de l'acide méthronique et de l'acide sylvanecarbonacétique ; R. FITTIG et A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3189). — Une comparaison attentive des pro-

priétés physiques de ces deux acides, de la forme cristalline de leurs sels, des acides monobasiques que l'on en dérive n'a fait que confirmer leur identité annoncée déjà il y a quelques mois. (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 2133.) CH. C.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

Dosage de l'acétone dans l'alcool méthylique ; J. MESSINGER (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3366). — L'alcool méthylique qu'on emploie dans la fabrication des matières colorantes d'aniline ne doit pas contenir d'acétone ou seulement des traces ; il importe donc d'avoir une méthode sûre et rapide pour doser l'acétone dans l'alcool méthylique.

Lorsqu'on traite l'acétone par l'iode en présence de potasse, l'hypo-iodite formé réagit sur l'acétone et donne naissance au composé $CH^3.CO.CI^3$, qui est décomposé par l'excès d'alcali en donnant de l'iodoforme et de l'acétate de potassium, d'après les équations :

$$2CH^3.CO.CH^3 + 12KOI = 2CH^3.CO.CI^3 + 6KHO + 6KI,$$
$$2CH^3.CO.CI^3 + 2KOH = 2CHI^3 + 2KC^2H^3O^2.$$

Dans ces conditions, on voit que, pour 2 molécules d'acétone, il faut 6 molécules d'iode pour former l'iodoforme. La réaction terminée, on acidule la liqueur, et on met ainsi en liberté l'excès d'iode, qu'elle contient, à l'état d'iodure et d'hypo-iodite de potassium qu'on peut titrer par l'hyposulfite de sodium.

L'opération se fait de la façon suivante :

On agite, dans un flacon bouché de 250 centimètres cubes, 1 à 2 centimètres cubes de l'alcool méthylique à essayer avec 20 à 30 centimètres cubes de potasse (à 56^{gr} de KHO par litre), suivant que l'échantillon renferme plus ou moins d'acétone.

On ajoute une quantité connue (20-30^{cc}) d'une solution d'iode au 1/5e normal $\left(\frac{127}{5} = 25^{gr},4 \text{ d'iode par litre}\right)$. On agite jusqu'à ce que la solution soit claire ; on acidule par l'acide chlorhydrique (D = 1,052), et on ajoute un excès d'une solution d'hyposulfite au 1/10e normal, puis de l'amidon, et on titre l'excès d'hyposulfite par la liqueur d'iode.

Soit r le volume (en^{cc}) de la solution d'iode fixée sur l'acétone, et n le volume (en^{cc}) de l'alcool méthylique employé ; la quantité en poids d'acétone contenue dans 100 centimètres cubes de l'échantillon sera donnée par la formule

$$\frac{r \times 0,1933448}{n}.$$

L'auteur montre par des exemples que cette méthode, appliquée à des solutions renfermant 0,2 à 2 0/0 d'acétone, donne des résultats très satisfaisants. A. et P. B.

Sur l'encre vanadique ; C. APPELBAUM (*Ding. J.*, t. **271**, p. 423). — La recette donnée par Berzélius (décoction de noix de galle avec un peu de vanadate d'ammonium) est défectueuse ; on obtient en la suivant littéralement, non une encre fluide, mais un caillot impropre à l'écriture. Mais en modifiant un peu la préparation, on obtient, d'après l'auteur, une encre très convenable pour certains usages. Il suffit de remplacer la noix de galle par du tannin pur ; on dissout 10 grammes de tannin dans 100 centimètres cubes d'eau distillée d'une part, d'autre part 0^{gr},4 de vanadate d'ammonium dans 108 d'eau distillée ; on mélange les deux solutions en agitant. On a ainsi une belle encre noire, bien fluide, séchant vite, résistant aux lavages à l'eau pure, même à l'action des acides étendus, mais destructible par les hypochlorites ; elle jaunit au bout de quelques mois, mais sans cesser d'être très lisible. On pourrait donc la recommander pour les adresses des lettres ou paquets, les cartes postales, etc., mais elle n'a cependant pas les qualités de perfection que lui attribue Berzélius.

La rédaction du *Ding. J.* fait remarquer que des observations semblables avaient été faites en 1877 par M. R. von Wagner. (*Ding. J.*, t. **223**, p. 633.) L. B.

Gravure sur verre en traits mats ; AL. LAINER (*Ding. J.*, t. **272**, p. 237). — L'auteur recommande d'employer, comme agent corrosif, de l'acide fluorhydrique concentré, neutralisé partiellement au moyen de carbonate de sodium cristallisé, c'est-à-dire en définitive du fluorhydrate de sodium. La matière s'emploie soit en solution, soit en pâte. L. B.

Sur les verres opales ; A. TEDESCO (*Ding. J.*, t. **271**, p. 425). — L'auteur présente quelques critiques au sujet du récent mémoire de M. R. Zisgmondy sur cette question ; ce dernier

admet que c'est le fluorure d'aluminium qui rend le verre laiteux. L'auteur fait remarquer qu'il y a deux sortes de verre opale : la fabrication allemande, à base de cryolite ou de fluorure de sodium, et la fabrication française, plus soignée, mais plus chère, à base de fluorine et de feldspath. Tous ces verres sont du reste fondus rapidement et à température relativement basse; autrement tout le fluor se dégagerait à l'état de fluorure de silicium et on obtiendrait finalement un verre transparent. D'après l'auteur, ce qui opalise les verres à base de spath-fluor, c'est ce minéral lui-même finement divisé, tandis que les verres à base de cryolite sont rendus opalins par le fluorure de sodium libre. De fait, ces verres finement pulvérisés et épuisés par l'eau chaude lui cèdent du fluorure de sodium.

L. B.

Dernières théories de la formation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb; S. HAMBURGER (*Chem. Ind.*, t. **8**, p. 164). — La théorie de la fabrication de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb a été l'objet de nombreux travaux de la part de chimistes éminents, et cependant le dernier mot ne semble pas dit sur cette question.

L'auteur passe en revue les théories les plus récentes.

En étudiant l'action de l'acide sulfureux sur l'acide azoteux ou plus particulièrement l'action des sulfites sur les azotites, Raschig (*Bull.*, t. **48**, p. 129 et 643) constata que l'acide sulfureux ne réduit l'acide azoteux ni en solution alcaline ni en solution acide.

En liqueur acide, cependant, il se forme des combinaisons complexes qui, en se décomposant plus tard en produits plus simples, peuvent laisser supposer qu'il y a eu réduction.

Raschig en déduisit, en 1887, une théorie très originale des phénomènes qui se passent dans les chambres de plomb. D'après lui, l'acide azoteux se combine d'abord à l'acide sulfureux, en présence d'eau, pour former l'acide dihydroxylamine-sulfureux. Celui-ci réagit sur une autre molécule d'acide azoteux en formant de l'acide sulfurique et du bioxyde d'azote, qui est finalement réoxydé et passe de nouveau à l'état d'acide azoteux.

Le phénomène s'accomplirait donc en trois phases qu'il représente par les équations suivantes :

(1) $$Az(OH)^3 + HSO^3H = Az(OH)^2SO^3H + H^2O,$$

(2) $$Az(OH)^3 + Az(OH)^2SO^3H = 2AzO + SO^4H^2 + 2H^2O,$$

(3) $$2AzO + O + 3H^2O = 2Az(OH)^3.$$

La théorie de Raschig repose donc sur la formation hypothétique de l'acide dihydroxylamine sulfureux. Cet acide, en effet, ne peut guère être obtenu à l'état de liberté, car, dans ces conditions, il réagit immédiatement sur une nouvelle molécule d'acide azoteux. Raschig n'a pu préparer que des sels basiques de cet acide par l'action des azotites sur les sulfites.

Cette théorie fut combattue par Lunge (*Bull.*, t. **49**, p. 894). Ce chimiste ne conteste en rien les résultats obtenus par Raschig dans les expériences de laboratoire, mais il repousse absolument l'application de ces faits à la théorie des chambres de plomb, car, ici, les conditions sont tout autres. Il fait d'abord remarquer que Raschig n'a jamais opéré avec l'acide sulfureux et l'acide azoteux à l'état gazeux et qu'il n'a fait aucune expérience sur les gaz des chambres de plomb.

La première équation ne peut pas être admise. D'après Raschig lui-même, l'acide dihydroxylamine-sulfureux ne prend naissance que lorsqu'on fait réagir un azotite sur un sulfite, à un degré convenable de concentration et à basse température, conditions qui ne se trouvent jamais réalisées dans aucune partie des chambres de plomb.

D'après l'équation 2, l'acide dihydroxylamine-sulfureux devrait réagir à l'état naissant sur l'acide azoteux pour former du bioxyde d'azote. Mais, pour que cette réaction puisse avoir lieu, il faut que l'acide azoteux soit en excès dans toutes les parties de la chambre, sinon l'acide dihydroxylamine, sulfureux se dédouble en acide sulfurique, protoyxde d'azote et eau.

On ne peut pas admettre cependant que l'acide dihydroxylamine-sulfureux trouve toujours l'acide azoteux nécessaire; par conséquent, on devrait rencontrer une forte quantité de protoxyde d'azote dans les gaz des chambres de plomb; il n'en est rien, heureusement, car cela équivaudrait à une grande perte d'azote, le protoxyde d'azote une fois formé ne pouvant plus jouer aucun rôle dans les réactions des chambres.

L'équation 3 est également en contradiction avec l'expérience. Le bioxyde d'azote en présence d'eau et d'oxygène en excès donne, en effet, de l'acide azotique; en l'absence d'eau, il se forme du peroxyde d'azote; si la combinaison du bioxyde d'azote et de l'oxygène se fait en présence d'acide sulfurique, il se forme de l'acide nitrososulfurique, $SO^2.OH.OAzO$.

Raschig considère comme une confirmation de sa théorie le fait d'avoir trouvé dans l'acide des chambres 0,0028 à 0,0138 0/0 d'ammoniaque, qui serait le produit ultime de ses réactions; mais

la présence de cette trace d'ammoniaque peut s'expliquer tout aussi bien par la réduction complète du bioxyde d'azote par l'acide sulfureux.

En 1885, Lunge émit des idées toutes nouvelles sur la formation de l'acide sulfurique dans les chambres. Il établit que l'acide sulfureux, en présence d'anhydride azoteux, d'oxygène et d'une petite quantité d'eau, donne de l'acide nitrososulfurique qui peut rester en vapeur dans l'atmosphère des chambres. L'excès d'eau, qui est lancé à l'état de vapeur dans les chambres, décompose l'acide nitrososulfurique en acide sulfurique, qui se condense et anhydride azoteux, qui réagit de nouveau.

Lunge en conclut que le véritable véhicule de l'oxygène est l'anhydride azoteux et non le bioxyde d'azote, comme on le pensait alors, et il représente la formation de l'acide sulfurique dans les chambres par les deux équations suivantes :

$$(1) \qquad 2SO^2 + Az^2O^3 + O^2 + H^2O = 2SO^2.OH.OAzO,$$

$$(2) \qquad 2SO^2.OH.OAzO + H^2O = 2SO^2(OH)^2 + Az^2O^3,$$

tout en admettant cependant que dans certaines conditions il puisse se produire des réactions secondaires, qui viennent compliquer les résultats.

Lunge et Naef ont montré, en 1884, que, dans les chambres en marche normale, la composition des gaz nitreux était incompatible avec la présence du peroxyde d'azote dans le mélange. Dans la première chambre, on trouve du bioxyde d'azote, et c'est seulement plus loin qu'on rencontre de l'acide azoteux. Le peroxyde d'azote n'apparaît que dans les dernières chambres, c'est-à-dire au moment où les composés nitreux sont en grand excès.

On peut objecter cependant à cette théorie de Lunge que l'existence de l'anhydride azoteux à l'état de vapeur est encore contestée ; mais l'objection n'a aucune valeur, car la théorie s'applique tout aussi bien aux hydrates de l'anhydride azoteux, par exemple AzOOH, qu'à l'anhydride Az^2O^3 lui-même.

On a fait une autre objection à cette théorie de l'anhydride azoteux ; c'est que les résultats de l'analyse des gaz peuvent être interprétés tout aussi bien comme un mélange de 2(AzO) et Az^2O^4 que comme Az^2O^3 ; mais il serait curieux de rencontrer toujours exactement dans le mélange 1 molécule de bioxyde d'azote pour 1 molécule de peroxyde d'azote, ni plus ni moins. De plus, la facilité avec laquelle s'oxyde le bioxyde d'azote est contraire à cette manière de voir.

Du reste, comme, dans l'atmosphère des chambres, on trouve toujours de l'acide sulfurique et de l'eau en vapeur, le peroxyde d'azote se combinerait à l'acide sulfurique pour former de l'acide nitrososulfurique et de l'acide azotique. De même, le bioxyde d'azote, l'oxygène et l'eau donneraient de l'acide azotique. L'acide azotique ainsi formé resterait dissous dans l'acide condensé dans les chambres, où il ne serait plus que très lentement réduit par l'acide sulfureux ou le bioxyde d'azote.

Dans ces conditions, on devrait trouver de grandes quantités d'acide azotique dans l'acide des chambres ; or il n'en contient généralement que des traces.

Mais si on admet que la couleur rouge des gaz des chambres est due à l'anhydride azoteux, la formation de l'acide sulfurique pourrait s'expliquer par la théorie de Berzélius, résumée dans les deux équations :

$$SO^2 + Az^2O^3 + H^2O = SO^2(OH)^2 + 2AzO,$$
$$2AzO + O = Az^2O^3.$$

Lunge n'admet pas cette théorie. En effet, la formation de l'acide sulfurique coïnciderait dans ce cas avec la production d'une forte quantité de bioxyde d'azote, qu'on retrouverait à côté de l'anhydride azoteux. Or, les analyses des gaz pris en différentes parties des chambres montrent que généralement ce n'est pas le cas.

D'un autre côté, le bioxyde d'azote et l'oxygène ne donnent pas d'acide azoteux, lorsqu'ils sont en contact intime avec l'acide sulfurique, et, par conséquent, toutes les théories basées sur la réduction des gaz nitreux en bioxyde d'azote doivent être rejetées. Il est donc plus conforme aux faits d'adopter la théorie basée sur la formation de l'acide nitrososulfurique et sa décomposition par la vapeur d'eau en excès.

Lunge et Naef ont trouvé, on l'a vu, du bioxyde d'azote dans les fumées blanches qui se forment à l'entrée de la première chambre peu après la sortie des gaz de la tour de Glover. Or, ce gaz ne figure pas dans les équations de Lunge, qui a été ainsi amené à faire quelques additions à sa théorie pour expliquer sa présence.

En cet endroit des chambres arrivent en abondance les gaz sulfureux, nitreux, l'oxygène et la vapeur d'eau ; c'est là aussi qu'on atteint la température la plus élevée, que les réactions se font avec le plus d'énergie et qu'il se forme le plus d'acide sulfurique.

Dans ces conditions il ne paraît pas impossible qu'une portion

de l'acide sulfureux soit directement transformée en acide sulfurique, d'après l'une ou l'autre des équations :

(3) $$SO^2 + AzO^2 + H^2O = SO^4H^2 + AzO,$$

(4) $$SO^2 + Az^2O^3 + H^2O = SO^4H^2 + 2AzO.$$

qui expliquent la présence du bioxyde d'azote. Ce gaz est ensuite oxydé par l'oxygène, mais, comme il est en contact à la fois avec de l'oxygène, de l'acide sulfureux et de la vapeur d'eau, on peut avoir :

(5) $$2SO^2 + 2AzO + 3O + H^2O = 2(SO^2.OH.OAzO).$$

On a vu que les gaz de la seconde chambre ne renferment que de l'acide azoteux et pas de bioxyde d'azote.

En certains points où il y a excès de vapeur d'eau, le bioxyde d'azote peut être transformé directement en acide azotique qui, sous forme de vapeur et à cette température élevée, est attaqué par l'acide sulfureux en donnant de l'acide nitrososulfurique, d'après l'équation :

(6) $$SO^2 + AzO^2.OH = SO^2.OH.OAzO.$$

La transformation du bioxyde d'azote en peroxyde d'azote ne peut pas se faire dans les chambres. La réaction n'a lieu dans ce sens qu'entre les gaz secs, et les chambres sont toujours saturées de vapeur d'eau.

On peut encore expliquer autrement la présence du bioxyde d'azote à l'entrée de la première chambre. On peut supposer que l'excès d'acide sulfureux et de vapeur d'eau concourent à cette température élevée à dénitrifier l'acide nitrososulfurique :

(7) $$2SO^2.OH.OAzO + SO^2 + 2H^2O = 3SO^4H^2 + 2AzO.$$

C'est, du reste, la réaction qui se passe dans la tour de Glover, où arrive l'acide sulfurique sortant de la tour de Gay-Lussac, chargé d'acide nitrososulfurique.

En résumé, d'après Lunge, les réactions qui donnent naissance à l'acide sulfurique dans les chambres de plomb sont représentées par les équations 1 et 2. Cependant, des réactions secondaires, représentées par les équations 3 à 7, se passent en certains points et dans certaines conditions.

Aucune théorie ne donne une explication satisfaisante de la perte d'azote dans la fabrication. Bien que, théoriquement, une quantité donnée d'acide azoteux puisse oxyder une quantité illimitée d'acide sulfureux, on trouve dans la pratique qu'il faut dépenser 1 molé-

cule d'acide azoteux pour 75 molécules d'acide sulfureux transformé en acide sulfurique.

Raschig considère que sa théorie est la seule qui explique cette perte. Si on admet dans la fabrication de l'acide sulfurique la formation de l'acide dihydroxylamine-sulfureux, on conçoit qu'il peut se faire que cet acide, ne trouvant pas la quantité suffisante d'acide azoteux pour se décomposer en formant du bioxydé d'azote, d'après l'équation 2 de Raschig, se décompose en acide sulfurique et protoxyde d'azote, ce qui constitue une perte d'azote. Pour éviter cet inconvénient, il faut avoir soin d'amener toujours dans la chambre un grand excès d'acide azoteux. On sait que, dans ces conditions, la perte d'azote est moindre.

On conçoit, en outre, que l'acide dihydroxylamine-sulfureux, au lieu de réagir sur l'acide azoteux, puisse réagir, dans certaines conditions, sur l'acide sulfureux et donner ainsi de l'acide hydroxylamine disulfureux $HOAz(SO^3H)^2$, de l'hydroxylamine et même de l'ammoniaque.

On a vu, du reste, que Raschig avait trouvé de petites quantités d'ammoniaque dans l'acide d'une chambre qui marchait mal et qui ne contenait pas d'acide azoteux en excès. Le fait a été confirmé récemment par MM. Hasenclever et Haussermann.

Pour expliquer la perte d'azote, Lunge s'appuie sur la formation de protoxyde d'azote et de peroxyde d'azote, et il indique les conditions défavorables dans lesquelles prennent naissance ces composés.

La réduction de l'acide azoteux en protoxyde d'azote par l'acide sulfureux n'a lieu qu'en présence de beaucoup d'eau, d'une quantité bien supérieure à celle qu'on introduit dans les chambres de plomb. Cette réaction ne se produit donc que tout à fait accidentellement.

On rencontre plus fréquemment dans les dernières chambres du peroxyde d'azote. On le trouve surtout quand les gaz nitreux sont en grand excès ; mais la proportion d'oxygène contenue dans le mélange n'a pas d'influence sur la production de ce composé.

Dans ces conditions, les réactions étant terminées bien avant que les gaz quittent la dernière chambre, il n'y a plus dans le mélange de vapeur d'acide sulfurique ni d'acide sulfureux. L'acide azoteux ne trouvant plus de composé auquel il puisse se combiner est graduellement dissocié, et finalement transformé par le grand excès d'oxygène en peroxyde d'azote. Une portion de ce composé réagit sur l'acide des chambres pour former de l'acide nitrososulfurique et de l'acide azotique, et une autre portion entre dans la

tour de Gay-Lussac, dont l'acide est incapable d'absorber cette quantité supplémentaire de gaz nitreux.

La marche de la fabrication est encore plus défavorable lorsque les gaz nitreux sont en quantité insuffisante. Dans ces conditions, la formation de l'acide sulfurique dans la dernière chambre est très lente, et il reste beaucoup d'acide sulfureux qui, vu le manque d'acide azoteux, agit sur l'acide nitrososulfurique, suivant l'équation

$$2SO^2.OH.OAzO + SO^2 + 2H^2O = 3SO^4H^2 + 2AzO.$$

Il se forme donc beaucoup de bioxyde d'azote qui, à la température assez basse de ces chambres, ne se combine que très lentement à l'acide sulfureux, malgré l'excès d'oxygène.

L'oxydation du bioxyde d'azote en présence de vapeur d'eau peut aussi donner de l'acide azotique, qui se condense avec l'acide sulfurique, enlevant ainsi aux gaz des chambres une partie de leurs composés nitreux.

Du bioxyde d'azote peut être réduit à l'état de protoxyde d'azote lorsque la proportion d'acide sulfurique en vapeur dans l'atmosphère des chambres est trop faible par rapport à la quantité de vapeur d'eau.

En outre, une portion du bioxyde d'azote arrive non oxydé dans la tour de Gay-Lussac, même en présence d'un excès d'oxygène, dilué, il est vrai, dans une forte proportion d'azote. Il arrive fréquemment que les gaz, qui sont incolores en entrant dans le Gay-Lussac, deviennent rouges lorsqu'ils sortent de cette tour et passent dans l'air.

Ce sont là autant de causes de perte d'azote et aussi de diminution du rendement en acide sulfurique ; celui-ci s'abaisse graduellement à mesure que diminue la proportion du véhicule de l'oxygène dans les chambres, et on ne peut le ramener au taux normal que par une nouvelle addition de composés nitreux dans les chambres.

On voit que, en ce qui concerne la perte d'azote, les explications de Raschig et de Lunge sont encore tout à fait différentes.

Les deux auteurs, dans une série de mémoires, défendent chacun leur théorie très énergiquement, et on peut résumer ainsi l'état de la question. Raschig maintient sa théorie de l'acide dihydroxylamine-sulfureux, qu'il présente comme une modification de celle de Berzélius, et fait ressortir que si l'existence de cet acide n'est pas absolument démontrée, il n'en résulte pas que son équation 1 soit nécessairement incorrecte. On peut faire, dit-il, la même objection pour l'acide nitrososulfurique, dont la présence n'a

jamais été parfaitement démontrée dans une chambre en bonne marche (1).

Il insiste sur sa deuxième équation, à laquelle il attribue une grande importance, car elle montre bien la raison et la nécessité d'avoir toujours et partout un excès d'acide azoteux, afin d'empêcher la formation de protoxyde d'azote.

Sa troisième équation peut aussi s'écrire :

$$2AzO + O = Az^2O^3,$$

C'est alors celle donnée par Berzélius, et il affirme que, contrairement à l'opinion de Lunge, cette équation est correcte, c'est-à-dire qu'on peut obtenir de l'anhydride azoteux par l'action du bioxyde d'azote sur l'oxygène.

Lunge, de son côté, fait ressortir qu'il a montré, le premier, que le véritable véhicule de l'oxygène dans les chambres de plomb était l'acide azoteux. On verra, dit-il, en lisant les mémoires de Berzélius, que celui-ci ignorait que l'acide azoteux et le peroxyde d'azote étaient deux corps distincts, et, par conséquent, la théorie de Raschig serait tout au plus une modification de la sienne.

Il n'admet pas que l'on puisse nier la présence de l'acide nitrososulfurique dans les chambres, au même titre que l'existence de l'acide dihydroxylamine-sulfureux ; ce serait faire preuve d'une ignorance complète des détails de la fabrication de l'acide sulfurique. Tous les gens du métier savent, en effet, que l'on essaye journellement l'acide condensé pour avoir sa teneur en acide nitrososulfurique. Il trouve que la plupart des expériences de Raschig n'ont aucun rapport avec ce qui se passe dans les chambres de plomb. Il critique enfin l'appareil dont il s'est servi pour démontrer la formation de l'anhydride azoteux dans l'oxydation du bioxyde d'azote par l'oxygène de l'air. Il montre que cet appareil, mal compris, ne permettait pas un mélange intime des gaz, et que, si on remédie à ce défaut, on obtient comme résultat du peroxyde d'azote.

M. Hamburger, tout en reconnaissant la grande originalité de la théorie de Raschig, trouve qu'elle ne repose pas sur des faits suffisamment démontrés et admet, jusqu'à nouvel ordre, celle de Lunge, qu'il trouve mieux établie, bien qu'elle ne le satisfasse pas complètement au point de vue de la perte de l'azote.

Il admet parfaitement les explications de Lunge, dans le cas où il y a dans les chambres un grand excès ou un manque de vapeurs

(1) Voir l'article qui suit.

nitreuses ; mais il doute que, dans une fabrication bien conduite, il puisse se trouver dans les chambres un excès assez grand de vapeurs nitreuses pour rencontrer une forte proportion de peroxyde d'azote dans la dernière chambre. Ceci est en désaccord avec ce qu'il a eu l'occasion de constater. Il n'a jamais trouvé que des traces de peroxyde d'azote dans les gaz à leur entrée dans la tour de Gay-Lussac.

Quoi qu'il en soit, il y a toujours une perte notable des composés azotés, et, pour lui, on n'a jamais donné une explication satisfaisante du fait.

Il admet que la perte due aux entraînements mécaniques est d'environ 25 0/0 de la perte totale. Il faut y ajouter le bioxyde d'azote qui sort des chambres sans avoir été oxydé ; cette perte dépasse rarement 6 0/0 de la perte totale. Une autre cause de perte d'azote est la réduction des gaz nitreux par l'acide sulfureux en présence de beaucoup d'eau ; Eschellmann l'estime à 31,5 0/0 de la perte totale, ce qui, pour Hamburger, est exagéré.

Quoi qu'il en soit, on établit ainsi les deux tiers de la perte ; le restant doit disparaître à la suite de réactions secondaires et jusqu'à présent inexpliquées qui se produisent dans le cours de la fabrication.

Il y a donc encore des points obscurs dans cette fabrication, surtout en ce qui concerne la perte d'azote, cette « bête noire » des fabricants d'acide sulfurique. A. et P. B.

Sur les tables des densités des solutions ammoniacales ; H. GRÜNEBERG (*Chem. Ind.*, t. **12**, p. 97-100). — Les tables qui ont été données pour établir la richesse des solutions ammoniacales en fonction de la densité fournissent des résultats si discordants qu'on ne peut les employer, même pour l'essai des solutions commerciales. Telles sont, par exemple, celles de Ure et de Carius.

Les tables de Davy et de Dalton ont été établies sans tenir compte du changement de volume qui se produit quand on mélange avec de l'eau une solution concentrée d'ammoniaque. Ure et Meissner firent disparaître cette cause d'erreur, mais leurs dosages d'ammoniaque sont loin de présenter le degré de précision qu'on peut atteindre aujourd'hui. Carius et Wachsmuth firent de nouvelles déterminations, mais malheureusement à des températures différentes. La table de Carius est faite à 14° et celle de Wachsmuth à 12°, ce qui ne permet aucune comparaison. La dernière est de L. Smith et est établie à 14°,

L'auteur réunit en un même tableau ces diverses tables, de façon à mettre en évidence toutes ces divergences.

Il donne ensuite une nouvelle table, qu'il s'est efforcé de rendre tout à fait exacte.

Les dosages d'ammoniaque dans les solutions ont été faits soit par le chlorure de platine, soit par titrage, au moyen d'une liqueur acide normale, avec le méthyl-orange comme témoin.

Table des densités des solutions ammoniacales à 15°, d'après GRÜNEBERG.

DENSITÉ.	AzH^3 °/₀ en poids.	DENSITÉ.	AzH^3 °/₀ en poids.
0,880	35.50	0,945	14.00
0,885	33.40	0,950	12.60
0,890	31.40	0,955	11.20
0,895	29.50	0,960	9.80
0,900	27.70	0,965	8.40
0,905	26.00	0,970	7.05
0,910	24.40	0,975	5.75
0,915	22.85	0,980	4.50
0,920	21.30	0,985	3.30
0,925	19.80	0,990	2.15
0,930	18.35	0,995	1.05
0,935	16.90	1,000	»
0,940	15.45	»	»

A. et P. B.

Nouvelle table des densités des solutions ammoniacales; G. LUNGE et T. WIERNIK (*Z. f. angew. Chemie*, 1889, p. 181). — Les auteurs font ressortir d'abord les divergences que l'on observe entre les diverses tables qui ont été données pour déterminer la richesse des solutions ammoniacales d'après leurs densités, et ils en donnent une nouvelle, établie avec toute la précision voulue.

Les solutions ammoniacales furent préparées au moyen de l'ammoniaque pure distillée à plusieurs reprises sur de la chaux. Le gaz était absorbé par de l'eau distillée refroidie dans de la glace, de façon à obtenir des solutions très concentrées, qui furent conservées à basse température dans des flacons bien bouchés.

Les densités furent prises au moyen du picnomètre avec toutes les précautions nécessaires pour éviter les pertes d'ammoniaque.

Les auteurs firent généralement trois déterminations : l'une à 13°, l'autre à 15° et la dernière à 17°. Pour les solutions très concentrées, il n'est pas possible de faire des déterminations exactes au-dessus de 15°. Ils les firent à 11° et à 9°, et purent ainsi établir le coefficient de dilatation du liquide.

Les solutions ammoniacales furent ensuite titrées. Pour cela, la liqueur est sursaturée par une solution normale d'acide sulfurique, dont on détermine l'excès par un titrage en présence du méthyl-orange.

Pour les solutions concentrées, ils firent en outre le dosage par le chlorure de platine. Ils estiment avoir atteint dans ces dosages l'approximation de ± 0,12 0/0 pour les solutions concentrées et 0,05 0/0 pour les solutions étendues.

La table qu'ils donnent est établie à 15°; lorsque la température est différente, il faut faire une correction qu'ils ont calculée au moyen des coefficients de dilatation déterminés, comme il a été dit plus haut. La valeur de ce terme de correction pour un degré en plus ou en moins figure dans cette table en regard de chaque densité.

Table des densités des solutions ammoniacales à 15°, d'après Lunge et Wiernik.

DENSITÉ.	AzH^3 %.	1 LITRE contient AzH^3, en grammes.	CORRECTION de densité pour ± 1°.	DENSITÉ.	AzH^3 %.	1 LITRE contient AzH^3, en grammes.	CORRECTION de densité pour ± 1°.
1,000	»	»	0.00018	0,940	15.63	146.9	0.00039
0,998	0.45	4.5	0.00018	0,938	16.22	152.1	0.00040
0,996	0.91	9.1	0.00019	0,936	16.82	157.4	0.00041
0,994	1,37	13.6	0.00019	0,934	17.42	162.7	0.00041
0,992	1.84	18.2	0.00020	0,932	18.03	168.1	0.00042
0,990	2.31	22.9	0.00020	0,930	18.64	173.4	0.00042
0,988	2.80	27.7	0.00021	0,928	19.25	178.6	0.00043
0,986	3.30	32.5	0.00021	0,926	19.87	184.2	0.00044
0,984	3.80	37.4	0.00022	0,924	20.49	189.3	0.00045
0,982	4.30	42.2	0.00022	0,922	21.12	194.7	0.00046
0,980	4.80	47.0	0.00023	0,920	21.75	200.1	0.00047
0,978	5.30	51.8	0.00023	0,918	22.39	205.6	0.00048
0,976	5.80	56.6	0.00024	0,916	23.03	210.9	0.00049
0,974	6.30	61.4	0.00024	0,914	23.68	216,3	0.00050
0,972	6.80	66 1	0.00025	0,912	24.33	221.9	0.00051
0,970	7.31	70.9	0.00025	0,910	24.99	227.4	0.00052
0,968	7.82	75.7	0.00026	0,908	25.65	232.9	0.00053
0,966	8.33	80.5	0.00026	0,906	26.31	238.3	0.00054
0,964	8.84	85.2	0.00027	0,904	26.98	243.9	0.00055
0,962	9.35	89.9	0.00028	0,902	27.65	249.4	0.00056
0,960	9.91	95.1	0.00029	0,900	28.33	255.0	0.00057
0,958	10.47	100.3	0.00030	0,898	29.01	260.5	0.00058
0,956	11.03	105.4	0.00031	0,896	29.69	266.0	0.00059
0,954	11.60	110.7	0.00032	0,894	30.37	271.5	0.00060
0,952	12.17	115.9	0.00033	0,892	31.05	277.0	0.00060
0,950	12.74	121.0	0.00034	0,890	31.75	282.6	0.00061
0,948	13.31	126.2	0.00035	0,888	32.50	288.6	0.00062
0,946	13.88	131.3	0.00036	0,886	33.25	294.6	0.00063
0,944	14.46	136.5	0.00037	0,884	34.10	301.4	0.00064
0,942	15.04	141.7	0.00038	0,882	34.95	308.3	0 00065

Sur les réactions des chambres de plomb; A. SCHERTEL (*Chem. Ind.*, t. **12**; p. 80). — Lunge et Naef ont montré (*J. of Soc. Chem. Ind.*, 1884, p. 258) que l'oxydation de l'acide sulfureux se faisait très énergiquement jusque vers le milieu de la première chambre, mais que, à partir de ce point, la réaction se ralentissait considérablement. La proportion d'acide sulfureux contenue dans les gaz de la seconde moitié d'une chambre est, en effet, à peu près constante.

Lorsque les gaz entrent dans la chambre suivante, une réaction énergique se produit de nouveau, mais elle se ralentit, puis s'arrête aussitôt que les gaz arrivent dans la seconde moitié de la chambre.

Les observations personnelles de l'auteur confirment celles de Lunge et Naef; mais Schertel ne trouve pas satisfaisante l'explication du fait donnée par ces chimistes.

Pour lui, si les vapeurs de l'acide nitrososulfurique $SO^2<^{OH}_{OAzO}$ ne sont pas décomposées dans la seconde moitié de la chambre, c'est parce qu'il n'y a pas suffisamment de vapeur d'eau. Il en résulte que les gaz de cette portion des chambres ne renferment pas la proportion nécessaire d'acide azoteux.

Lorsque les gaz entrent dans la chambre qui suit, ils rencontrent la vapeur d'eau qu'on y injecte, et l'acide nitrososulfurique est décomposé avec mise en liberté d'acide azoteux, qui provoque une reprise des réactions. Plus loin, les vapeurs d'acide nitrososulfurique ne sont plus décomposées, et on observe, par suite, un arrêt presque complet dans la production de l'acide sulfurique.

La pratique a montré, du reste, que l'oxydation de l'acide sulfureux est considérablement activée par l'introduction d'un excès de vapeur d'eau dans les chambres. L'acide nitrososulfurique est, en effet, un composé beaucoup plus stable qu'on ne le croit généralement, et il faut une quantité assez grande de vapeur d'eau pour le décomposer.

Schertel a pu isoler l'acide nitrososulfurique non décomposé; il fit passer pendant plusieurs semaines une portion des gaz de la première chambre dans la seconde par un tuyau rempli de fragments de coke. Au bout de ce temps, il ouvrit le tuyau, et il trouva de beaux cristaux d'acide nitrososulfurique déposés sur le coke, du côté de l'arrivée des gaz. Pendant l'expérience, l'acide condensé dans le tuyau avait une densité de 1,49.

Cette expérience de Schertel vient à l'appui de sa manière de voir, et on pourra peut-être en déduire un mode opératoire per-

mettant d'activer les réactions qui donnent naissance à l'acide sulfurique. A. et P. B.

Traitement des marcs de soude; J. HARGREAVES et T. ROBINSON (Br. angl. in *Industries* de Londres, t. 6, p. 72). — On façonne des briques avec les marcs et de la terre glaise, et ces briques sont traitées par la vapeur d'eau surchauffée; le soufre est entraîné sous forme d'hydrogène sulfuré. On peut ajouter du chlorure de calcium pour rendre solubles les sels de soude, de sorte qu'on puisse les enlever par lixiviation.

On peut aussi traiter par l'acide carbonique les marcs récemment obtenus, en vue d'en extraire l'hydrogène sulfuré; à cet effet, on emploie une série de chambres munies de rayons étagés, où les produits sont constamment ringardés et descendent d'un étage à un autre pour renouveler les surfaces. P. A.

Sulfure de sodium sans carbonate; WILSON (Br. angl. in *Industries*, de Londres, t. 6, p. 216). — Dans les préparations industrielles du sulfure de sodium par le sulfate et le charbon, il se fait nécessairement du carbonate, qui peut être gênant pour certains usages (préparation du sulfure de zinc, etc.),

Le nouveau mode de préparation industriel consiste à traiter une solution de sulfate de sodium par du sulfure de baryum ou de calcium. On peut aussi enlever le carbonate du sulfure par addition des sulfures précédents au sulfure de sodium. P. A.

Hydrogène sulfuré; PARNELL et SIMPSON (Br. angl. in *Industries*, de Londres, t. 6, p. 216). — Il y a deux méthodes bien connues pour extraire l'hydrogène sulfuré du sulfure de calcium : l'une consiste à traiter ce sel par un excès de sel ammoniac dissous; l'autre, le *procédé Kraushaar*, à chauffer le sulfure de calcium sous pression, à 170°. Or, le premier procédé est coûteux et le second n'est pas suffisamment rémunérateur; mais en combinant les deux procédés, on extrait le soufre très facilement. On distille le chlorure d'ammonium en présence d'un excès de sulfure de calcium dans un appareil d'une hauteur considérable, et on fait passer un courant de vapeur. Par ce procédé, le rendement est meilleur avec une moindre dépense de réactif. P. A.

Fabrication du sodium et du potassium; JARVIS (Br. angl. in *Industries*, de Londres, t. 6, p. 240).—On a remplacé le fer par la magnésie pour la fabrication des cornues. Il a été

reconnu que celle-ci dure plus longtemps. Les creusets de petite dimension sont faits en magnésie calcinée. Les appareils d'une plus grande taille sont fabriqués en terre réfractaire avec un revêtement de magnésie ou d'un mélange de magnésie et d'aluminate de sodium. Il est avantageux d'ajouter soit 10 0/0 de spath-fluor, soit 8 0/0 d'oxyde fer; au moment du moulage, on emploie une solution de sucre à 2 0/0 ou de l'aluminate de sodium.

En outre, pour diminuer la quantité de charbon employé, on fait une pâte de charbon, de coke, de poix ou de goudron, et on moule cette pâte autour de barres de fer. La forte densité de ces corps les fait s'enfoncer dans la soude en fusion. Les cornues ont la forme de tubes coudés pour séparer les deux bouts l'un de l'autre; l'un des bouts sert au chargement, dans l'autre s'opère la distillation. P. A.

Extraction du soufre de l'hydrogène sulfuré; PARNELL et **SIMPSON** (Br. angl. in *Industries*, de Londres, t. **6**, p. 288).—Pour éviter la formation d'une trop grande quantité d'acides polythioniques, on opère comme il suit: l'hydrogène sulfuré est introduit dans un appareil en terre réfractaire avec une quantité limitée d'air. Il y brûle partiellement en donnant du soufre et du gaz sulfureux. Les produits passent ensuite dans une série de chambres froides où le soufre se dépose; les gaz sulfureux et sulfhydrique sont dirigés dans un épurateur à eau acidulée. Les deux gaz réagissent; il se précipite du soufre, et il se forme une petite quantité d'acides thioniques. Par le repos, le soufre se sépare, la liqueur rentre dans les épurateurs. La boue humide de soufre est agitée avec une solution de sulfure de calcium jusqu'à réaction alcaline. La masse est ensuite chauffée dans la vapeur; le soufre est obtenu pur, et les composés thioniques se scindent en soufre et acides sulfureux et sulfhydrique qui rentrent dans la fabrication. P. A.

Réaction des nitrates dans l'eau; HOOKER (Br. angl. in *Industries*, de Londres, t. **6**, p. 332). — On traite l'eau par l'acide sulfurique, puis par une solution sulfurique de carbazol; il se produit une coloration verte. On peut reconnaître ainsi 1 partie d'acide azotique dans 2 millions de parties d'eau. On peut comparer l'intensité de la coloration avec celles que donnent des échantillons renfermant des quantités connues d'azotate de potassium. P. A.

Préparation industrielle de l'ammoniaque, d'ANDRIA (Br. angl. in *Industries*, de Londres, t. 6, p. 336). — On traite le sulfate d'ammonium par de la magnésie, et on obtient comme résidu du sulfate de magnésium qu'on fait cristalliser; la réaction est plus simple que par le procédé ordinaire, et le sulfate magnésien a une valeur considérable. P. A.

Préparation industrielle de l'ammoniaque; CHATFIELD (Br. angl. in *Industries*, de Londres, t. 6, p. 336). —Pour obtenir de l'ammoniaque absolument pure, on mélange du sulfate d'ammonium avec un excès de magnésie et de l'eau, et on chauffe peu à peu à vase clos jusqu'à 115°. On fait rendre l'ammoniaque dans un condensateur. Le sulfate de magnésie cristallise. La solution ammoniacale faible qu'on retire en dernier lien est employée à dissoudre le sulfate d'ammonium.

On peut employer l'ammoniaque ainsi produite à la fabrication du sesquicarbonate. Pour cela, on fait arriver un courant de gaz carbonique au-dessus du liquide froid. Au bout de quelque temps, on chauffe, et on fait encore arriver de l'acide carbonique. De cette manière, on obtient du sesquicarbonate très pur. Il est avantageux de préparer l'acide carbonique en calcinant le carbonate de magnésium; la magnésie ainsi produite est employée à décomposer le sulfate d'ammonium. P. A.

Nouvelle couleur au plomb; JOHNSON (Br. angl. in *Industries*, de Londres, t. 6, p. 360). — Ce succédané du blanc de plomb est un soi-disant sous-sulfite de plomb, d'une finesse extrême, d'une couleur blanche tirant vers le bleu, beaucoup moins soluble que le carbonate, et ne noircissant pas par l'hydrogène sulfuré.

Pour le préparer, on réduit du plomb en poudre ou en masse spongieuse, et on le traite dans un baquet de bois par de l'eau renfermant 10 0/0 d'acide acétique commercial. On laisse macérer une demi-heure; le liquide est décanté. Le plomb s'oxyde rapidement à l'air avec élévation de température. On remet en contact avec le liquide, et ainsi de suite jusqu'à ce que la liqueur marque 15 à 20° Baumé. On décante la solution de sous-acétate dans un bassin profond et on fait passer un courant de gaz sulfureux. Le sulfite de plomb, très divisé, est séparé au moyen d'un filtre-presse. Il est ensuite agité dans un courant de vapeur qui a pour but non seulement de chasser l'acide sulfureux libre occlus, mais peut-être aussi de dissocier partiellement le sulfite de plomb. P. A.

Concentration de l'acide sulfurique (B. angl. in *Industries*, de Londres, t. **6**, p. 404). — On emploie avec succès à New-York des cornues de fonte de fer pour la concentration finale de l'acide sulfurique. Il est prouvé que l'acide à 65 B. n'attaque pas les cornues et la formation de dépôts arsenicaux ne cause aucun dommage. On concentre ainsi jusqu'à 98 0/0 de SO^4H^2.

P. A.

Four à soufre Claus (Br. angl. in *Industries*, de Londres, t. **6**, p. 21). — On se propose, dans ce four, de brûler incomplètement l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène donnant de l'eau, et le soufre étant recueilli à l'état libre. A cet effet, on fait passer le gaz sulfhydrique et l'air en proportions déterminées sur l'oxyde de fer. Le procédé est continu, et la condition du succès dépend de la quantité d'air admise dans le four; si l'air est insuffisant, le sulfure d'hydrogène traverse le four sans être brûlé; si l'air est en excès, une partie du soufre se perd à l'état de gaz sulfureux.

La chaleur produite dans la réaction maintient l'oxyde de fer à la température du rouge sombre, et le soufre mis en liberté est recueilli dans une première chambre sous forme de canon, dans une seconde à l'état de fleur de soufre. On peut substituer à l'oxyde de fer d'autres oxydes ou des matériaux inertes. Mais, dans ce cas, il faut le concours d'une chaleur extérieure pour entretenir la température de la réaction et faire distiller le soufre.

Des essais ont été faits et se poursuivent pour extraire, au moyen de ce four, le soufre du gaz d'éclairage. On retire ainsi 90 0/0 de la quantité théorique de soufre pur, de bonne qualité, renfermant seulement un peu de matière organique. P. A.

Préparation du sodium; H.-S. BLACKMORE (Br. angl. in *Industries*, de Londres, t. **6**, p. 712). — On revient au procédé de Gay-Lussac et Thénard, mais en produisant du même coup le fer et la soude nécessaires. On mélange à cet effet 27,5 parties de chaux éteinte, 31,5 parties d'oxyde de fer et 31 p. de carbonate de sodium sec. On place le mélange dans un cylindre de fer et on porte peu à peu au rouge. P. A.

Fabrication des sulfures alcalins; GOSSAGE et MATHIESON (Br. angl. in *Industries*, de Londres, t. **6**, p. 120). — Dans la fabrication des sulfures par la réduction des sulfates, les parois du fourneau sont rapidement détruites. En ajoutant du sel marin au mélange de sulfate et de charbon, on em-

pêche cette destruction; l'opération finie, on laisse refroidir le mélange avant de le lessiver, et la solution est assez concentrée pour donner par la suite des cristaux de sulfure. P. A.

Nouvel alliage pour l'orfèvrerie; OSTERMANN et LACROIX (Br. angl. in *Industries*, de Londres. **6**, p. 144)). — Cet alliage, qu'on se propose d'utiliser en remplacement de l'acier dans la fabrication des montres, pour éviter l'oxydation ou la magnétisation, a pour composition :

Or	30 à 40 %
Palladium	30 à 40
Rhodium	1/10 à 5
Cuivre	10 à 20
Manganèse	1/10 à 5
Argent	1/10 à 5
Platine	1/10 à 5

On fond d'abord le cuivre et le manganèse, puis on ajoute les autres métaux. P. A.

Alliage de nickel; J. HALL (Br. angl. in *Industries*, de Londres, t. **6**, p. 216). — On ajoute 2,5 0/0 de nickel à l'acier ordinaire Bessemer ou Siemens. On obtient ainsi un alliage présentant les avantages suivants : grain serré, grande cohésion, grande malléabilité et ténacité, brillant poli facile à obtenir. Cet alliage convient à la fabrication des boulets, des canons de fusil, des plaques de blindage.

On fond d'abord l'acier et on ajoute le nickel. Cet alliage peut se couler, se laminer, se forger. P. A.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 34.10.89.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 138. — Action de l'eau sur le chlorure stannique; par M. Léo VIGNON.

Si l'on abandonne à elle-même, à la température ordinaire, une solution aqueuse moyennement concentrée de chlorure stannique, on observe que cette liqueur, au bout d'un temps plus ou moins long, subit dans sa constitution des changements notables. Le chlorure stannique et l'eau réagissent l'un sur l'autre, avec le concours du temps.

Cette question n'a pas été étudiée. Comme elle présente un intérêt à la fois théorique et technique, puisqu'elle se rattache à l'étude des sels dissous et à l'emploi des bains d'étain dans la teinture, je me suis proposé de l'élucider. Elle est liée, du reste, ainsi qu'on le verra par la suite de ce travail, aux *variations de la fonction acide dans l'oxyde stannique*, qui ont été l'objet d'une communication présentée récemment à la Société chimique (1).

H. Rose a avancé qu'il existait deux modifications de tétrachlorure d'étain hydraté, correspondant, l'une à l'acide stannique, l'autre à l'acide métastannique. Nos expériences ne confirment pas cette conclusion.

En réalité, les solutions aqueuses de chlorure stannique doivent être envisagées comme des mélanges d'eau, d'acide chlorhydrique et d'oxyde stannique. Dans ces liqueurs, l'oxyde stannique évolue par polymérisations successives, ainsi que nous l'avons démontré. Ces polymérisations sont limitées par la présence de l'acide chlorhydrique.

Voici les expériences sur lesquelles se fonde notre opinion :

1° En réalisant, dans le calorimètre, la réaction

$$SnCl^4 \text{ ét.} + 4KOH \text{ ét.} + Aq = SnO^3H^2 \text{ diss.} + 4KCl \text{ diss.} + H^2O \text{ Aq},$$

$$(SnCl^4 = 8^{lit}, \quad KOH = 4^{lit}),$$

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 2, p. 130.

j'ai trouvé qu'elle dégage, vers 14-15°,

$$51^{cal},4.$$

M. Thomsen a obtenu

$$51^{cal},9.$$

Or, la réaction

$$4HCl \text{ étendu} + 4KOH \text{ étendu} + Aq = 4KCl \text{ dissous} + 4H^2O + Aq,$$

dégagerait, dans les mêmes conditions de dilution et de température,

$$13,7 \times 4 = 54^{cal},8\,;$$

d'où l'on déduit, pour l'union de SnO^3H^2 diss. + 4 HCl diss. + Aq,

$$54,8 - 51,4 = 3^{cal},4.$$

La basicité très faible de l'oxyde stannique par rapport à l'acide chlorhydrique, dans ces conditions, rend donc très probable la séparation sous l'influence du dissolvant, de l'acide chlorhydrique et de l'oxyde stannique, ce dernier corps restant seulement dissous.

2° Mais cette séparation de l'oxyde stannique peut être rendue évidente par d'autres méthodes *a*, *b*, *c*.

a. Une solution aqueuse, renfermant $46^{gr},22$ de $SnCl^4,5H^2O$ pour 100 centimètres cubes, a été additionnée successivement, dans le calorimètre, d'une quantité de potasse suffisante pour saturer d'abord l'acide chlorhydrique, puis l'acide stannique. On a constaté que les dégagements de chaleur relatifs à l'union de l'oxyde stannique avec la potasse variaient avec le temps écoulé depuis la préparation de la solution aqueuse de chlorure stannique.

C'est ainsi que la réaction

$$SnO^3H^2 + 4KOH + Aq \quad (Aq = 24^{lit}),$$

donnait, avec la solution de chlorure stannique

		cal
Préparée depuis	24 heures	32,7
—	17 jours	32,3
—	30 jours	29,6

b. En diluant le chlorure stannique, de manière à former une liqueur composée de :

5^cc de solution stannique fraîchement préparée, renfermant $46^{gr},22$ de $SnCl^4,5H^2O$ pour 100 centimètres cubes, et
250^cc eau distillée.

on trouve que cette solution, par addition d'un excès de lessive de

potasse, donne au début une liqueur claire et fournit au contraire, au bout de quelques heures, un mélange trouble, par suite de la formation de polystannates de potassium

$$Sn^{n}O^{2n+1}K^{2}(H^{2}O)^{n-1}.$$

Après quelques jours, à la température ordinaire, la solution étendue de chlorure stannique devient louche et laisse déposer un précipité opalin d'oxyde polystannique.

L'élévation de la température accélère la polymérisation ; la présence d'un excès d'acide chlorhydrique ou de chlorure alcalin la retarde.

c. Si l'on chauffe en tubes scellés, pendant quatre heures, à 150°, la solution de chlorure stannique renfermant 46gr,22 0/0 de $SnCl^{4},5H^{2}O$, après l'avoir associée à différentes proportions d'eau, une partie de l'oxyde stannique se précipite à l'état insoluble ; la proportion d'oxyde précipité croît avec la dilution de la liqueur.

C'est ainsi que quatre liqueurs stanniques A, B, C, D renfermant

46.22, 30.80, 23.11, 15.40

de $SnCl^{4},5H^{2}O$ en grammes pour 100 centimètres cubes, chauffées quatre heures à 150° en tubes scellés, ont laissé déposer à l'état insoluble des poids d'oxyde stannique correspondant à

6.75 42.20 60.40 73.80 0/0

de la quantité totale de $SnCl^{4},5H^{2}O$.

Il résulte de ces expériences que l'état chimique d'une solution aqueuse de chlorure stannique est instable, et qu'il se modifie en tendant vers un équilibre variable avec la dilution et la température de la liqueur. Dans les solutions très concentrées (50 0/0 de $SnCl^{4},5H^{2}O$) et froides (10°), la polymérisation de l'acide stannique est très lente. Elle augmente très rapidement avec la dilution et l'élévation de température.

La présence d'un excès d'acide chlorhydrique retarde et limite la polymérisation ; les chlorures de potassium et de sodium agissent de même, quoique avec moins d'intensité. Il faut chercher dans ce fait la raison des avantages qu'offre aux teinturiers l'emploi du *pink salt* (chlorure stannique mélangé de chlorure de potassium), de préférence au chlorure stannique pur.

Une expérience directe nous a montré l'influence du chlorure de potassium sur la polymérisation de l'oxyde stannique. En chauffant, en tubes scellés, de l'acide métastannique $Sn^{5}O^{11}H^{2},20H^{2}O$

(1 mol.) avec du chlorure de potassium (20 mol.), mélangés de leur poids d'eau, pendant quatre heures, à 150°, on obtient une rétrogradation véritable. Après réaction, la basicité de l'acide métastannique, constatée dans le calorimètre, en mesurant la chaleur dégagée par son union avec un excès de potasse, avait doublé de valeur.

On avait, en effet, dans les mêmes conditions de temps et de dilution :

				cal
Avant réaction $Sn^5O^{11}H^2,20H^2O + 2KOH + Aq$ dégageant			......	11,5
Après réaction	—	—	......	23,0

La transformation bien connue de l'acide métastannique en acide stannique, sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré, est un phénomène du même ordre.

En résumé, quand on mélange du chlorure stannique et de l'eau, on obtient une solution d'oxyde stannique dans l'acide chlorhydrique étendu. Cet oxyde stannique, très instable, ainsi que nous l'avons démontré dans nos recherches antérieures, tend à se polymériser. Avec le concours du temps, la polymérisation atteint un certain état d'équilibre, qui est fonction de la dilution, de la température et de la composition chimique de la liqueur.

N° 139. — Méthode d'analyse des eaux d'alimentation des chaudières à vapeur, en vue de l'emploi des agents désincrustants; par M. Léo VIGNON.

Le vingtième rapport annuel (1888) de la Société suisse des propriétaires de chaudières à vapeur (1) contenait une intéressante étude du Dr A. Rossel, professeur au Technicum de Winterthür, sur « le traitement à faire subir aux eaux d'alimentation des chaudières ».

D'après M. Rossel, « l'eau qui convient le mieux pour la pro- « duction de la vapeur dans les chaudières, est une eau pure, distillée, ayant une faible réaction alcaline ». L'eau pure, légèrement alcaline, en effet, n'attaque sous pression ni le fer, ni le cuivre.

Dans la pratique, ces conditions ne peuvent se réaliser. Les eaux d'alimentation des chaudières à vapeur, provenant de sources, de forages, de puits ou de rivières, renferment une proportion variable de principes fixes qui se déposent pendant l'évaporation, en abandonnant souvent sur les parois de la chaudière des dépôts plus ou

(1) Zurich, chez Zürcher et Fürrer, 1889.

moins durs, cristallins, connus sous le nom d'incrustations. Les inconvénients produits par ces dépôts ont été signalés souvent, nous n'avons pas à les rappeler ici.

On a remédié au défaut de pureté des eaux d'alimentation des chaudières à vapeur, en leur faisant subir une épuration chimique préalable, au moyen de la chaux et du carbonate de sodium. Nous avons publié, dans le *Bulletin de la Société* (2), une méthode d'analyse permettant de déterminer rapidement la quantité de matériaux d'épuration devant être employée pour une eau déterminée.

Mais, dans beaucoup de cas, l'épuration chimique préalable des eaux d'alimentation des chaudières à vapeur n'est pas pratiquée au moyen d'appareils spéciaux ; on se contente d'introduire, dans les chaudières, des agents chimiques de nature fort diverse, ayant pour but d'empêcher les matières fixes contenues dans l'eau de se déposer à l'état cristallin, sous forme d'enduit dur. Ces agents, en raison de leur action spéciale, qui, il faut bien le dire, n'est pas toujours efficace, sont appelés « désincrustants ».

M. Rossel recommande l'emploi exclusif du carbonate de sodium, pour la correction de l'eau d'alimentation des chaudières à vapeur. Ce sel peut être ajouté directement dans la chaudière, ou dans un appareil intermédiaire. L'action désincrustante du carbonate de sodium est basée sur les réactions suivantes, s'exerçant entre ce sel, les bicarbonates de calcium ou de magnésium, les sulfates et les chlorures de ces métaux :

$$(CO^3H)^2Ca + Na^2CO^3 = CaCO^3 + 2(CO^3HNa),$$
$$SO^4Ca + Na^2CO^3 = CaCO^3 + SO^4Na^2,$$
$$(CO^3H)^2Mg + Na^2CO^3 = MgCO^3 + 2(CO^3HNa),$$
$$MgCl^2 + Na^2CO^3 = MgCO^3 + 2NaCl.$$

Après réaction, on obtient du chlorure et du sulfate de sodium qui restent dissous, des carbonates de calcium et de magnésium qui se précipitent rapidement en formant un dépôt pulvérulent n'adhérant pas aux tôles des chaudières. Le bicarbonate de sodium formé n'est pas stable à la température de la chaudière, il se décompose en donnant de l'eau, de l'acide carbonique, et en régénérant du carbonate de sodium qui entre de nouveau dans le cycle de l'épuration.

$$2(CO^3HNa) = CO^3Na^2 + H^2O + CO^2.$$

Les conclusions de M. Rossel relatives à l'emploi du carbonate

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 2, p. 598, 1888.

de sodium, comme agent désincrustant, se trouvent confirmées par la pratique. Dans un grand nombre d'usines, ce sel est employé avec efficacité pour corriger les eaux d'alimentation des chaudières à vapeur ; mais les recherches de M. Rossel ont eu pour résultat de fixer exactement le mode d'action du carbonate de sodium, et de permettre, dans chaque cas déterminé, de calculer la quantité de ce sel qui doit être employée, lorsque la composition de l'eau à traiter est connue. Ce résultat est d'autant plus important qu'il peut être dangereux d'employer le carbonate de sodium en excès; lorsque ce sel se concentre dans les résidus d'évaporation d'une chaudière à vapeur, celle-ci finit par renfermer une véritable lessive alcaline qui attaque les joints et détériore promptement les vannes et les robinets.

L'emploi de carbonate de sodium comme agent désincrustant, en quantité convenable, semble donc comporter la connaissance complète de la composition chimique de l'eau qui doit être traitée. Néanmoins, si l'on réfléchit aux réactions écrites par M. Rossel, on verra que le carbonate de sodium réellement consommé dans l'opération est celui qui correspond aux chlorures et aux sulfates de calcium et de magnésium. Quant à celui qui réagit sur les bicarbonates, il est constamment régénéré dans le cycle des opérations. Il suffit donc, pour ce cas, d'employer, une fois pour toutes, une quantité convenable de carbonate de sodium, correspondant au volume d'eau moyen contenu dans la chaudière.

Or, cette quantité peut se calculer facilement, si l'on connait la proportion d'acide carbonique libre ou à demi combiné (acide carbonique des bicarbonates) contenu dans l'eau de la chaudière, soit :

V le volume d'eau moyen contenu dans les chaudières en marche normale (en mètres cubes).

V' le volume d'eau moyen évaporé en un jour (en mètres cubes).

C_v le volume d'acide carbonique (en litres) par mètre cube d'eau.

P le poids de carbonate de sodium nécessaire pour transformer en carbonates le chlorure et le sulfate de calcium et de magnésium contenus dans 1 mètre cube d'eau.

Il faudra ajouter préalablement, une fois pour toutes, un poids de carbonate de sodium égal à

$$V \cdot C_v \cdot \frac{CO^3Na^2}{CO^2} \cdot 1{,}9774 \quad \text{ou} \quad V \cdot C_v \cdot 4^{gr},76,$$

puis, chaque jour,

$$P \cdot V'.$$

L'application de la méthode que nous avons publiée dans le *Bulletin de la Société chimique* permettra de trouver facilement la solution du problème.

Il suffira de doser l'acide carbonique au moyen d'une solution titrée de chaux, en employant comme indicateur coloré la phénolphtaléine. D'autre part, on mesurera directement la quantité de carbonate nécessaire à la transformation des chlorures et des sulfates de calcium, en ajoutant à l'eau préalablement privée par la chaux ou l'ébullition, d'acide carbonique libre ou à demi combiné, une solution titrée de carbonate de sodium. La phénolphtaléine sera, dans ce cas, employée également comme indicateur.

Les expériences sur lesquelles se trouve fondée cette méthode d'analyse ont été décrites dans deux notes présentées à la Société chimique (1), nous ne les relaterons pas ici. Nous nous bornerons à indiquer, d'une manière succincte, la marche de l'analyse en donnant toutefois les détails nécessaires pour qu'elle soit aisément exécutée.

PRATIQUE DE L'ANALYSE.

Soit à déterminer la quantité de carbonate de sodium à ajouter comme agent désincrustant dans une chaudière à vapeur renfermant un volume d'eau moyen V, et évaporant en 24 heures un volume d'eau égal à V' (en mètres cubes).

On se procurera d'abord 2 litres de l'eau d'alimentation de la chaudière, prélevée au point de son parcours, où elle pénètre dans l'appareil d'évaporation.

L'analyse exige les réactifs et le matériel suivants :

Réactifs. — 1° Une solution saturée d'hydrate de chaux. On la prépare aisément en éteignant sur une soucoupe avec un peu d'eau, un fragment de chaux vive bien blanche, du poids de 10 grammes environ. Lorsque la chaux s'est délitée, on la place dans un flacon à large goulot bouché à l'émeri, d'une capacité de 2 ou 3 litres, qu'on remplit avec de l'eau distillée. En ayant la précaution d'agiter de temps en temps ce mélange, l'eau se sature rapidement d'hydrate de chaux, tandis que la base en excès se dépose. Au bout d'une heure, la température étant 15°, l'eau de chaux, clarifiée par décantation, renferme par litre 1.80 de $Ca(OH)^2$.

2° Une solution alcoolique concentrée de phénolphtaléine. On l'obtient en dissolvant 5 grammes de phénolphtaléine bien neutre dans 100 centimètres cubes d'alcool à 93°. Il est avantageux de placer cette liqueur dans un flacon, muni d'un bouchon percé donnant

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. **49**, p. 903; t. **50**, p. 598.

passage à un tube effilé plongeant dans le liquide. Ce tube sert à la fois de pipette et de compte-gouttes.

3° Une dissolution de chlorure de calcium bien neutre renfermant environ 5 grammes de $CaCl^2$ 0/0.

4° Une liqueur obtenue en dissolvant 1 gramme de carbonate de sodium dans 1 litre d'eau distillée. On peut employer, au lieu de carbonate de sodium pur, le sel de soude du commerce devant servir au traitement de l'eau d'alimentation.

Matériel. — 1° 2 éprouvettes à pied, bouchées à l'émeri, de 100 centimètres cubes, divisées en centimètres cubes, de diamètre faible (2-3 centimètres) et aussi égaux que possible.

2° Une burette de 25 centimètres cubes divisée en 1/10e de centimètres cubes.

3° Une pipette de 50 centimètres cubes.

4° Une pipette de 25 centimètres.

5° Une pipette de 5 centimètres cubes.

6° Une éprouvette de 250 centimètres cubes, graduée en centimètres cubes.

Dosage de l'acide carbonique. — On placera dans l'une des éprouvettes 50 centimètres cubes d'eau distillée et 10 gouttes de phénolphtaléine en solution alcoolique; dans la seconde, 50 centimètres cubes de l'eau à examiner, 10 gouttes de solution de phénolphtaléine et 5 centimètres cubes de solution de chlorure de calcium. (Cette addition de chlorure de calcium a pour but de transformer en chlorure le carbonate de magnésie pouvant être contenu dans l'eau.)

La liqueur type d'eau distillée sera ensuite colorée avec $0^{cc},2$ — $0^{cc},5$ d'eau de chaux, ajoutée au moyen de la burette. Puis, on versera peu à peu la solution de chaux dans l'eau à examiner. La coloration produite par le contact de la solution de chaux disparaîtra très rapidement au début par l'agitation, tant que l'acide carbonique se trouvera dans la liqueur en excès suffisant.

Vers la fin de la réaction, la combinaison de la chaux avec l'acide carbonique est plus lente, aussi convient-il d'agiter fréquemment la liqueur et d'espacer les additions d'eau de chaux.

Lorsque la coloration de l'eau soumise au dosage a atteint et conservé la teinte du type, ce qui arrive au bout d'une heure au plus, si l'on a eu la précaution d'agiter fréquemment, on amène avec de l'eau distillée la liqueur type au même volume que l'eau à examiner et l'on établit l'identité de coloration par addition d'eau de chaux dans la liqueur la moins colorée. Les deux éprouvettes

sont utilisées comme les deux tubes d'un colorimètre. Avec un peu d'habitude et en les examinant sur un fond blanc, on perçoit nettement les différences de coloration dues à l'addition de $0^{cc},1$ d'eau de chaux.

Les colorations étant identiques, les deux liqueurs renferment les mêmes quantités de chaux libre. La différence entre la chaux consommée pour l'eau à examiner et celle qui a servi à colorer le type, représente la quantité absorbée par l'acide carbonique libre ou à demi combiné.

Il sera facile de déduire de cet essai le volume d'acide carbonique contenu dans 1 mètre cube d'eau, ou par suite la quantité de carbonate de sodium à ajouter une fois pour toutes dans la chaudière. Soit, en effet :

n, le nombre de centimètres cubes d'eau de chaux consommés pour l'eau à examiner (déduction faite de la quantité employée pour le type);
n', le volume d'eau (en centimètres cubes) sur lequel on a effectué le dosage ;
T, le titre de l'eau de chaux en grammes d'hydrate de chaux par litre.

Le nombre de litres d'acide carbonique contenu dans 1 mètre cube d'eau sera

$$V_{CO^2} = \frac{n \times T \times 22 \times 1000}{n' \times 37 \times 1,9774} = \frac{nT}{n'} \times 300.$$

Si la solution de chacun était saturée et si l'on a opéré sur 50 centimètres cubes d'eau, on aura :

$$n' = 50, \qquad T = 1.80,$$

$$V_{CO^2} = \frac{n \times 1.80 \times 300}{50} = 108\,n.$$

Or, $4^{gr},76$ de carbonate de sodium correspondent à 1 litre d'acide carbonique ; on devra donc employer par mètre cube d'eau un poids de carbonate de sodium pur égal à

$$P = 108 \times n \times 4.76 = 514\,n,$$

dans la pratique, on augmentera cette quantité de 20 0/0, à cause des impuretés du sel de soude commercial, et pour donner à l'eau une réaction légèrement alcaline, en définitive on prendra

$$P = 514 \times n \times 1.20 = 616\,n \text{ par mètre cube,}$$

et pour le volume moyen V (en mètre cube) de l'eau dans la chaudière

$$P' = 616 . n . V.$$

Le poids de carbonate de sodium ainsi trouvé devra être ajouté une fois pour toutes dans la chaudière, lorsqu'elle vient d'être remplie après un nettoyage. Comme le carbonate de sodium se régénère constamment par suite du départ de l'acide carbonique, il sera inutile de le renouveler.

Dosage du carbonate de sodium nécessaire à la transformation des chlorures et des sulfates. — Pour effectuer cette détermination, on placera 100 centimètres cubes de l'eau à examiner dans une éprouvette graduée de 250 centimètres cubes ; on les additionnera de la quantité d'eau de chacun exactement nécessaire pour saturer tout l'acide carbonique des carbonates neutres, sans ajouter de chaux en excès. On versera ensuite dans la liqueur 5 centimètres cubes (50 gouttes) de solution alcoolique de phénolphtaléine. On obtiendra ainsi une liqueur qui devra se décolorer complètement par l'agitation. La solution sera ensuite filtrée, ou abandonnée au repos pour permettre au précipité de se déposer.

On prélèvera ensuite la moitié du volume de la liqueur correspondant à 50 centimètres cubes d'eau, et on la placera dans une éprouvette à pied bouchée à l'émeri, de 500 centimètres cubes. Il suffira d'ajouter dans cette liqueur, au moyen de la burette, la liqueur titrée de carbonate de sodium, jusqu'à ce qu'elle prenne et conserve une teinte rouge franc. Pour plus de commodité, on opèrera comparativement avec un type formé d'eau distillée, de volume égal à celui de l'eau examinée, renfermant un même nombre de gouttes de phénolphtaléine et colorée préalablement par l'addition de $0^{cc},3$-$0^{cc},5$ de la liqueur de carbonate de sodium.

La couleur de la phtaléine ne subsistera dans l'eau examinée, après l'agitation du mélange, que lorsque la transformation des sels de calcium en carbonate sera complète, et que la liqueur renfermera un excès de carbonate de sodium.

Dans la grande majorité des cas, les résultats sont très nets ; nous devons observer, cependant, que les eaux qui renferment des proportions notables de magnésie à l'état de chlorure ou de sulfate laissent parfois de l'incertitude sur la fin de la réaction. Mais ce fait est exceptionnel.

Des éléments donnés par le dosage on pourra facilement déduire la quantité de carbonate de sodium nécessaire à la transfor-

mation des chlorures et des sulfates contenus dans 1 mètre cube d'eau.

Supposons que pour colorer 50 centimètres cubes de l'eau à traiter il faille *n* centimètres cubes de sulfate de sodium au 1/1000e (déduction faite de la quantité consommée pour ce type), la quantité de sel à employer pour 1 mètre cube, sera, en grammes :

$$Q = \frac{1000\,n}{50} = 20\,n.$$

Cette quantité devra être renouvelée pour chaque période de vingt-quatre heures. Si la chaudière évapore en vingt-quatre heures un volume d'eau égal à V′ (en mètre cube), on devra introduire chaque jour dans la chaudière, avant la mise en train, une quantité de carbonate de sodium

$$Q = 20\,n\mathrm{V}.$$

En résumé, pour calculer la quantité de carbonate de sodium qui doit être ajoutée dans une chaudière, comme agent désincrustant, il suffira de connaître, au point de vue chimique :

1° Le volume V d'acide carbonique libre ou à demi combiné contenu dans 1 litre d'eau d'alimentation ;

2° La quantité de carbonate de sodium nécessaire pour transformer les chlorures et les sulfates de calcium en carbonates insolubles.

La méthode d'analyse que nous venons de décrire permet d'obtenir rapidement, et avec une exactitude satisfaisante, ces résultats.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie appliquée.)

N° 140. — Formation des benzines chlorées par surchloruration de l'anisol ; par M. Louis HUGOUNENQ.

Dans une note précédente, j'ai montré que le chlore agissait sur l'anisol à une température ménagée vers 60°, en donnant la série régulière des chloranisols. Si on porte progressivement vers 230° le liquide toujours traversé par un courant de chlore, on peut obtenir plusieurs benzines chlorées.

Une expérience a porté sur 108 grammes d'anisol additionnés de 2gr,50 d'iode et placés dans une cornue qu'on chauffe au bain d'huile d'abord à 60°, puis vers 230°, quand la chloruration est assez avancée pour que la masse n'entre pas en ébullition. La température de 230° a été maintenue constante pendant la durée

de l'opération. Le courant de chlore qui passe bulle à bulle est fourni par un mélange de 10 kilogrammes d'acide sulfurique étendus de 5kg,280 d'eau, additionné de 3kg,840 de sel marin et de 3kg,200 de bioxyde de manganèse. Cette charge dégage environ 1,200 grammes de chlore.

Le produit de l'opération refroidi et versé dans l'eau se solidifie. Après lavages, il forme une masse blanche assez peu soluble dans l'alcool bouillant, mais qu'un mélange à volumes égaux d'alcool et de benzine dissout très bien à chaud.

Par refroidissement, on obtient :

1° Des aiguilles fines qui, après cristallisation dans le mélange de benzine et d'alcool, présentent toutes les propriétés du chlorure de Julin : elles fondent à 220° (point de fusion de la benzine hexachlorée, 226°) et donnent à l'analyse les résultats suivants :

Pour 0gr,3107 de matière 0gr,9384 de chlorure d'argent

	Trouvé.	Calculé pour C^6Cl^6.
Cl............................	74.68	74.73

2° De grosses aiguilles nacrées qu'il est difficile d'obtenir complètement blanches, mais qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, ont été identifiées par leur point de fusion 87° et le dosage de chlore avec la benzine pentachlorée.

Pour 0gr,6333 de matière, 1gr,8109 de chlorure d'argent

	Trouvé.	Calculé pour C^6HCl^5.
Cl............................	70.70	70.85

3° Une très petite quantité (1 gramme environ) d'un corps cristallisé en fines aiguilles nacrées et groupées ensemble; ce corps est très peu soluble dans l'alcool bouillant, il fond à 136°, c'est la benzine tétrachlorée symétrique $C^6H^2Cl^4$(Cl^4=1.2.4.5.) qui fond à 138°.

Pour 0gr,2411 de matière, 0gr,6369 de chlorure d'argent

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^2Cl^4$.
Cl............................	65.32	65.74

4° Les caux-mères, qui ont abandonné les corps précédents, laissent déposer une huile qu'on distille; elle passe entre 247-250°, et il reste dans l'appareil une petite quantité de chlorure de Julin. Le liquide refroidi à 0° se prend en une masse blanche cristalline qui entre 4 à 5° se liquéfie à nouveau, mais non complètement. Il reste à l'état solide quelques grumeaux cristallins qui, après des-

siccation, fondent à 136°. C'est la tétrachlorobenzine symétrique. Le produit resté liquide donne à l'analyse la teneur en chlore intermédiaire entre les benzines tétra et trichlorées. Mais cette dernière n'a pu être isolée à l'état de pureté à cause du phénomène de surfusion que présentent ces mélanges.

Pour étudier les produits gazeux qui prennent naissance pendant la réaction on leur fait traverser deux flacons laveurs contenant de la benzine pour retenir le chlore et on les dirige ensuite dans la solution alcaline d'un sel de baryte. Il se produit un précipité abondant de carbonate de baryum.

A la fin de l'opération, la benzine versée dans un ballon et légèrement chauffée dégage de l'acide chlorhydrique et un gaz d'odeur suffocante dont la décomposition au sein de la liqueur barytique a donné naissance au précipité de carbonate ; ce gaz n'est autre que l'oxychlorure de carbone.

En négligeant les termes intermédiaires, la réaction peut donc être représentée par l'équation :

$$C^6H^5OCH^3 + 16Cl = C^6Cl^6 + COCl^2 + 8HCl.$$

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Abaissement du point de congélation de la benzine produit par l'iodoforme; E. PATERNO (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 465). — On sait, d'après les recherches de Raoult, que, pour chaque dissolvant, il existe deux valeurs de l'abaissement moléculaire du point de congélation, l'une double de l'autre. Dans le cas de la benzine, on sait que tous les corps hydroxylés acides, alcools, phénols et les oximes produisent un abaissement moléculaire anormal.

M. Raoult a rangé également l'iodoforme dans cette catégorie, ce qui l'a conduit à doubler sa formule. L'auteur a repris ces expériences et a trouvé, au contraire, des nombres correspondant à la formule généralement admise ; les écarts très faibles tendraient plutôt à prouver une très légère décomposition de l'iodoforme se traduisant par la coloration brune de la solution. ET. B.

Sur l'abaissement moléculaire du point de congélation de la benzine occasionné par les alcools ; E. PATERNO (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1430). — L'auteur a déjà (*Ibid.*, t. **21**, p. 3178) fait des réserves au sujet de l'observation due à M. Raoult (*Ann. chim. phys.*, 6e série, t. **2**, p. 76) savoir que les alcools, phénols et acides, dissous dans la benzine, produisent un abaissement moléculaire moitié do l'abaissement normal. Dans la présente note, l'auteur montre par des mesures faites sur divers alcools, que cette loi est inexacte. En réalité, l'abaissement moléculaire diminue lorsque la concentration augmente. Ces perturbations sont souvent énormes et rendent illusoire l'application de la loi de Raoult. Des irrégularités analogues s'observent avec les phénols, ainsi qu'avec le pyrrol. L. B.

Méthode de dosage volumétrique des gaz dissous dans l'eau ; O. PETTERSSON (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1434). — L'appareil se compose d'un ballon à long col étiré en une tubulure cylindrique ; sur celle-ci, on raccorde au moyen d'un bon joint de caoutchouc un long tube mesureur muni à sa partie supérieure d'un entonnoir et d'un robinet, comme dans la burette à gaz de Bunte.

Le tout étant entièrement rempli d'eau, on fait bouillir le contenu du ballon, et on mesure le volume de gaz recueilli dans le tube mesureur. Pour compléter cette description sommaire, ajoutons que ce dernier est enveloppé d'un manchon de verre dans lequel on peut faire circuler un courant d'eau de température connue ; de plus au col du ballon est soudée latéralement une longue tubulure inclinée vers le bas et renflée en boule en son milieu.

Sur cette tubulure s'adapte un long tube de caoutchouc que termine une allonge. Cette partie de l'appareil sert : 1° au remplissage ; 2° à permettre l'ébullition de l'eau du ballon ; 3° l'allonge pouvant se disposer à telle hauteur qu'on veut, les volumes de gaz se mesurent sous la pression atmosphérique. Le ballon a en général 200 centimètres cubes, exceptionnellement 400-450 centimètres cubes ; la burette à gaz jauge 50 centimètres cubes environ. Le volume total du ballon avec la burette doit être mesuré d'avance à 1/2 centimètre cube près.

Pour opérer, on remplit entièrement l'appareil de l'eau à étudier, on ajoute par l'entonnoir quelques centimètres cubes d'acide sulfurique et on fait bouillir le contenu du ballon pendant 30 minutes environ. On fait alors passer rapidement un courant d'eau froide

dans le manchon et on lit aussitôt le volume de gaz sous la pression atmosphérique ; l'auteur introduit une petite correction due à la réabsorption de l'anhydride carbonique. On introduit par l'entonnoir une lessive alcaline pour doser l'anhydride carbonique, puis une solution potassique de pyrogallol pour doser l'oxygène ; le reste est en général de l'azote pur. S'il y avait du méthane (il ne faut le rechercher que si l'on a un résidu non absorbable plus fort que celui qui correspond au coefficient de solubilité de l'azote), on doserait ce gaz en le transvasant à l'aide d'un petit tube additionnel dans l'appareil eudiométrique imaginé par l'auteur (*Zeit. anal. Chem.*, t. **25**, p. 479).

L'auteur a vérifié, en opérant sur des quantités connues de carbonates, que les dosages d'anhydride carbonique sont très satisfaisants, à la condition que le liquide en ébullition renferme toujours un notable excès d'acide sulfurique.

Dans l'appareil qui vient d'être décrit, l'eau soumise à l'ébullition est en communication indirecte avec l'atmosphère par l'intermédiaire de l'eau contenue dans l'allonge et le tube de caoutchouc. Dans la crainte qu'il puisse y avoir apport de l'oxygène et de l'azote atmosphériques à l'intérieur du ballon, au cours de l'opération, l'auteur décrit une seconde forme d'appareil un peu plus compliquée. La tubulure latérale est bifurquée ; une des branches porte comme précédemment une allonge et un tube en caoutchouc pleins d'eau, l'autre une allonge et un tube en caoutchouc remplis de mercure. Ce dernier sert à isoler le liquide du ballon d'avec celui de la première allonge, lorsqu'on soulève convenablement la seconde. Avec cette forme d'appareil, il convient de faire bouillir l'eau sans addition d'acide sulfurique et de ne doser que l'oxygène et l'azote, en rejetant le dosage de l'anhydride carbonique.

Voir dans le mémoire original les détails du procédé et les dessins des appareils. L. B.

Sur la solubilité des gaz atmosphériques dans l'eau ; O. PETTERSSON et K. SONDEN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1439). — Discussion des résultats obtenus à ce sujet par divers savants ; l'auteur donne à son tour ceux que lui a fournis l'emploi de la méthode décrite dans la communication précédente. Notamment, pour l'eau distillée, il trouve que la teneur en oxygène de l'air dissous varie entre 33,88 et 32,24 0/0, de 0 à + 14°. Il a fait aussi un grand nombre d'observations sur l'eau de mer, sur l'eau des conduites de la ville de Stockholm, et celle du lac Mälar ; il insiste particulièrement sur le déficit en oxygène

(imputable à l'oxydation des matières organiques) et sur la variation de celui-ci avec l'époque de l'année. L. B.

Sur la théorie de l'auto-oxydation (combustion lente des corps réducteurs); M. TRAUBE (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1496-1514). — L'auteur revient, dans ce mémoire, au développement des considérations qu'il a déjà publiées au sujet de la formation de l'eau oxygénée dans le cas où un corps facilement oxydable s'oxyde à froid au contact de l'air et de l'eau. Pour lui, l'eau oxygénée est un hydrure de l'oxygène libre; elle peut prendre naissance par oxydation directe de l'hydrogène, mais jamais par oxydation de l'eau. Ainsi s'expliquerait le fait que l'eau oxygénée possède des propriétés réductrices et non oxydantes. Lorsque l'hydrogène s'oxyde, l'eau oxygénée ne serait pas un simple produit secondaire, mais le produit principal; seulement elle serait ramenée par l'excès d'hydrogène à l'état d'eau. Nous croyons devoir renvoyer le lecteur au mémoire original assez difficile à résumer.

L'auteur, après l'exposé de ces considérations, donne le détail d'expériences à l'appui des vues précédentes, et dont voici les résultats :

1° Si l'on agite en présence de l'air de l'amalgame de zinc liquide avec de l'eau légèrement acidulée, il se fait de l'eau oxygénée ; ce corps n'exerce aucune espèce d'action oxydante sur l'acide oxalique, non plus que sur l'oxyde de carbone;

2° L'hydrure de palladium, agité avec de l'eau en présence de l'air, donne naissance à des quantités notables d'eau oxygénée;

3° Mais cette eau oxygénée est à son tour décomposée par le palladium; une petite quantité seulement de l'oxygène mis en liberté est actif et capable de décolorer l'indigo. Cet effet n'est sensible que s'il y a très peu d'eau oxygénée; il est favorisé par la présence d'une certaine quantité d'acide sulfurique;

4° Lorsqu'on agite de l'hydrure de palladium avec une solution d'ammoniaque au contact de l'air, il se fait de l'eau oxygénée, que l'ammoniaque décompose aussitôt pour la plus grande partie. Il ne se fait que des quantités extrêmement faibles, ou le plus souvent nulles, de nitrite d'ammonium. L. B.

Réclamation; M. TRAUBE (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1515). — Article de polémique pure sur la formation de l'eau oxygénée en réponse à des mémoires de MM. Hoppe-Seyler (*Ibid.*, t. **12**,

p. 1924) et Richarz (*Ann. Phys. Chem.*, nouv. sér., t. **31**, p. 913; *D. ch. G.*, t. **21**, p. 1683). Nous renvoyons à la note originale.

L. B.

CHIMIE MINÉRALE.

Recherches sur le titane (II); **T. KŒNIG** et **O. von der PFORDTEN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1485). — I. *Sur la constitution des chlorhydrines de l'acide titanique.* — Les auteurs ont décrit dans une note précédente (*Ibid.*, t. **21**, p. 1708; *Bull.*, t. **50**, p. 278) trois combinaisons intermédiaires entre le chlorure de titane $TiCl^4$ et l'acide orthotitanique $Ti(OH)^4$, savoir :

$TiCl^3.OH$, $TiCl^2(OH)^2$, $TiCl(OH)^3$.

Ils reviennent aujourd'hui sur ces composés et font remarquer que leurs diverses propriétés physiques varient singulièrement d'un bout à l'autre de la série.

La dichlorhydrine peut prendre naissance lorsque, après avoir dissous de l'acide titanique hydraté dans l'acide chlorhydrique, on ajoute à la solution un excès d'acide chlorhydrique concentré; le fait peut être mis en évidence par l'addition d'éther qui dissout à l'état de pureté la dichlorhydrine.

II. *Sur la constitution du fer titané.* — Deux hypothèses ont, comme on sait, été faites au sujet de la constitution de ce minéral; comme il est toujours accompagné et intimement mélangé d'oxydes de fer, l'analyse seule est impuissante à décider laquelle est la bonne. D'après les uns, le fer titané serait constitué par un bititanate ferreux $FeTiO^3$ ou $FeO.TiO^2$, uni par voie d'isomorphisme avec une certaine quantité d'oxyde ferrique Fe^2O^3; le titane y est donc au maximum d'oxydation. Pour d'autres, le fer titané est un mélange isomorphe d'un oxyde inférieur de titane, le sesquioxyde Ti^2O^3 avec l'acide ferrique Fe^2O^3. Quelques-uns même admettent la coexistence des deux hypothèses. Les auteurs du mémoire font un historique bien complet de ces discussions, et, ce résumé fait, s'attachent à élucider la constitution du minéral d'après l'ensemble de ses réactions.

Remarquons tout d'abord que l'oxyde Ti^2O^3 était parfaitement inconnu à l'état de liberté, avant les travaux de MM. Friedel et Guérin (*Ann. chim. phys.*, 5e série, t. **8**, p. 24); l'existence d'un

tel oxyde dans un minéral très stable et très commun est assez peu vraisemblable. Du reste la plupart des propriétés chimiques sont d'accord avec l'existence d'un titanate ferreux, plutôt qu'avec celle d'un sesquioxyde de titane (1).

En faveur de Ti^2O^3, en outre des arguments cristallographiques, on a cité ce fait que le minéral offre un reflet bleuté particulier et que, après attaque par l'acide sulfurique, il laisse un résidu bleu. (Divers traités disent faussement que la solution elle-même est bleue.) On voit que le bleu est la couleur de Ti^2O^3 et de ses sels. Les auteurs se sont assurés que le minéral finement pulvérisé, prend effectivement une teinte bleue par une ébullition prolongée avec l'acide sulfurique concentré; la liqueur se charge d'oxydes ferreux et ferrique, sans titane. Si l'on étend d'eau, tout se dissout et la liqueur renferme de l'acide titanique. En réalité, la poudre bleue, comme l'a prouvé directement M. Rammelsberg (*Mineralchemie*, 2e éd. 1875, p. 36) provient d'une réaction secondaire : au sein de l'acide concentré, le sulfate ferreux a réduit l'anhydride titanique.

Certains auteurs ont prétendu inversement que si les solutions acides du fer titané renferment le titane au maximum d'oxydation, ce fait provient de ce que, en solution, les sulfates titaneux et ferrique se transformeraient en un mélange de sulfates titaniques et ferreux. Une expérience de M. Wiegand (*Zeit. anal. Chem.*, t. 21, p. 516) contredit formellement cette hypothèse; en solution, les sels de Ti^2O^3 et Fe^2O^3 ne réagissent pas l'un sur l'autre.

Cela posé, les auteurs, après s'être assurés que le fer titané ne subit aucun changement lorsqu'on le calcine dans un courant d'anhydride carbonique pur et sec, étudient le résidu de la calcination de ce minéral dans un courant d'un gaz réducteur, hydrogène ou acide sulfhydrique. L'hydrogène doit ramener le fer à l'état métallique quel que soit son degré d'oxydation ; quant au titane, s'il préexiste à l'état de sesquioxyde, il ne sera pas réduit à un degré inférieur, et s'il est à l'état de bioxyde, il ne subira qu'une réduction très incomplète (Ti^7O^{12}). De même, si l'on calcine le fer titané dans l'acide sulfhydrique, le fer passera à l'état de sulfure ferreux, tandis que les oxydes de titane ne seront nullement altérés quel que soit leur degré d'oxydation. On pourra donc, dans les deux cas, acquérir des données sur la constitution du fer

(1) Si l'on était sûr que le minéral fût bien exempt d'oxyde magnétique, on pourrait encore, à l'appui de $FeTiO^3$, invoquer le fait que le minéral est magnétique. (*N. de la R.*)

titané : 1° en pesant le minéral avant et après calcination ; 2° en faisant bouillir le résidu avec de l'acide sulfurique étendu ou avec de l'acide acétique, pour dissoudre le fer ou le sulfure de fer, lavant le résidu à l'eau, l'alcool, l'éther (le sulfure de carbone), séchant et pesant, calcinant à l'air et pesant encore une fois. Le résultat de ces essais, dont le détail se trouve dans le mémoire original, montre que tout le titane est à l'état de titanate ferreux et nullement à l'état de sesquioxyde.

En terminant, les auteurs rappellent que M. Hautefeuille (*C. R.*, t. 59, p. 733) a obtenu un bititanate ferreux cristallisé, par fusion de l'acide titanique avec du fluorure ferreux anhydre et un excès de sel marin. Malgré leurs essais répétés, ils n'ont pu reproduire l'expérience de M. Hautefeuille ; ils ont obtenu un *orthotitanate ferrique* cristallisé, $Fe^4(TiO^4)^3$ ou $2Fe^2O^3.3TiO^2$. Ce corps, calciné dans l'hydrogène, se comporte à la façon du fer titané. L. B.

Sur la formation de l'eau oxygénée aux dépens de l'acide persulfurique; M. TRAUBE (*D. ch. G.*, t. 22, p. 1518). — L'auteur dit en commençant que, pour lui, l'anhydride persulfurique de M. Berthelot, obtenu en solution sulfurique par électrolyse de l'acide sulfurique à 70 0/0, n'est pas S^2O^7, mais SO^4, ce qui en fait un *bioxyde de sulfuryle* (1); on peut voir dans ce qui suit que ce corps, dénué d'ailleurs de propriétés acides, est comparable, par ses réactions, au bioxyde d'hydrogène, au bioxyde de baryum, etc. On lui conservera le nom d'acide persulfurique. Quant à l'anhydride persulfurique, obtenu par M. Berthelot en soumettant à l'effluve électrique un mélange d'oxygène et d'anhydride sulfurique ou sulfureux, l'auteur ne conteste pas la formule S^2O^7 et dit que c'est une combinaison moléculaire de l'oxyde précédent avec l'anhydride sulfurique, soit SO^3,SO^4.

Cela posé, l'auteur recherche si l'acide persulfurique est capable d'oxyder à l'état d'anhydride carbonique l'acide oxalique ou l'oxyde de carbone. Ainsi il met en contact à froid, pendant quelques heures, une quantité connue d'acide oxalique avec une solution sulfurique d'acide persulfurique. Par des dosages volumétriques, il apprécie au début et à la fin de l'expérience les quantités d'acide oxalique, celles d'oxygène actif imputables, d'une part, à l'acide persulfurique, d'autre part à l'eau oxygénée, et, en outre, il recherche s'il s'est dégagé de l'anhydride carbonique. Bornons-nous

(1) Soit, pour nous, $SO^2\langle{}^{O}_{O}|$. (*N. de la R.*)

à donner ici le résultat de ces recherches; l'acide oxalique n'a subi aucune oxydation, et d'autre part sa présence n'a eu aucune influence sur la transformation de l'acide persulfurique en eau oxygénée.

L'oxyde de carbone ne subit non plus aucune oxydation de la part de l'acide persulfurique.

L'acide persulfurique est de même impuissant à transformer l'oxyde chromique en acide chromique; il n'exerce qu'une action oxydante à peu près nulle sur les substances organiques, alcool, acide tartrique, cellulose, acide sulfindigotique, etc. Cependant, il oxyde l'acide arsénieux, contrairement à l'assertion de M. Berthelot.

Comment donc se fait-il qu'un corps, dont les propriétés oxydantes sont si faibles, semble en mesure d'oxyder un corps aussi peu oxydable que l'eau? (car l'auteur s'est assuré que, même après neutralisation de l'acide sulfurique par le carbonate de baryum, l'acide persulfurique se transforme intégralement au contact de l'eau en eau oxygénée). Ce fait paradoxal s'explique si l'on admet que l'acide persulfurique et l'eau oxygénée appartiennent au même type chimique, celui que l'auteur appelle des *holoxydes*, et qui, d'après lui, renferme une *molécule* entière d'oxygène (1). En fait, ces deux corps offrent des réactions chimiques parallèles; en général, les substances qui décomposent l'une par action de présence décomposent aussi l'autre : platine, palladium, peroxyde de plomb, peroxyde de manganèse hydraté précipité (cependant MnO^2 cristallisé naturel n'agit pas sur l'acide persulfurique), oxyde d'argent.

De plus, l'auteur signale une action réciproque de l'acide persulfurique et de l'eau oxygénée; ces deux corps mélangés se décomposent spontanément à froid en donnant de l'acide sulfurique, de l'eau et de l'oxygène libre.

L'acide persulfurique est donc de l'eau oxygénée dans laquelle H^2 est remplacé par le radical SO^3. Dans la fin du mémoire, l'auteur revient sur la défense des doctrines qu'il soutient relativement à la genèse de l'eau oxygénée et des autres holoxydes. Il combat celles de M. Richarz (*Ann. Phys. Chem.*, nouv. sér., t. **21**, p. 923; *D. ch. G.*, t. **21**, p. 271) sur ce sujet. Voir du reste le mémoire original. L. B.

(1) C'est-à dire, pour nous, le groupement -O-O-. Les vrais peroxydes sont des oxydes de métaux polyatomiques, comme MnO^2, PbO^2, etc.

Sur l'action mutuelle de l'acide persulfurique et de l'azote, et sur la volatilité de l'eau oxygénée; M. TRAUBE (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1528). — M. Richarz a annoncé (*Ann. Phys. Chem.*, nouv. sér., t. **21**, p. 923) qu'une solution sulfurique d'acide persulfurique étant abandonnée à l'air, exhale une odeur nitreuse et donne avec le papier à la métaphénylène-diamine ou avec celui au sulfanilate de naphtylamine, les réactions de l'acide azoteux; l'azote de l'air s'oxyderait donc à froid par l'acide persulfurique.

L'auteur a repris de plus près cette expérience : il disposait au fond d'un flacon quelques centimètres cubes d'acide sulfurique à 70 0/0 chargé d'oxygène par électrolyse et suspendait au-dessus du liquide les papiers réactifs indiqués plus haut, et de plus un papier amidonné à l'iodure de zinc. Au bout de trois heures, ce dernier avait nettement bleui ; ce n'est que plusieurs heures ensuite que les deux autres s'étaient faiblement colorés, celui à la phénylène-diamine en gris-jaunâtre, l'autre en rougeâtre. Les réactions n'étaient pas tout à fait celles de l'acide azoteux.

En effet, si l'on répète l'expérience en remplaçant l'acide sulfurique oxygéné par de l'acide sulfurique additionné d'une parcelle de nitrite de sodium, on trouve que le papier à l'iodure de zinc et amidon ne bleuit pas même au bout de plusieurs heures (un papier imprégné des mêmes réactifs, mais avec addition d'un peu d'acide sulfurique étendu, bleuit aussitôt); par contre, le papier à la phénylène-diamine devient d'un beau jaune et l'autre papier d'un rouge vif.

Il y avait lieu de penser que la réaction signalée par M. Richarz est due à autre chose qu'à l'acide azoteux ; l'auteur s'est assuré par voie de comparaison qu'elle provient en réalité de l'eau oxygénée. Ce corps est doué d'une certaine volatilité, qui lui permet de se diffuser dans l'atmosphère du flacon et d'agir sur les papiers réactifs. Dans le cas qui nous occupe, cette eau oxygénée provient, comme il a été dit dans la note précédente, de la réaction de l'acide persulfurique sur l'eau. Il est à remarquer que la présence de l'acide favorise beaucoup la diffusion des vapeurs d'eau oxygénée.

L. B.

Sur la réaction de l'hyposulfite de sodium vis-à-vis des acides, particulièrement des acides sulfurique et chlorhydrique; W. VAUBEL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1686). I. *Action des acides en général.* — On a annoncé que certains acides, mis en contact avec l'hyposulfite de sodium,

en dégagent non seulement du soufre et de l'acide sulfureux, mais encore des quantités variables d'acide sulfhydrique (1). L'auteur a entrepris une revision de ce phénomène.

Il mettait en contact divers acides avec l'hyposulfite cristallisé ; les acides étaient pris à divers degrés de concentration et les opérations avaient lieu à diverses températures.

On trouve ainsi que les acides suivants ne donnent que du soufre et de l'acide sulfureux, soit à chaud, soit à froid : formique, acétique, succinique, citrique, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, fluorhydrique, nitrique, sulfureux, hyposulfurique, sulfurique étendu, phosphorique.

Mais avec les acides suivants, on a obtenu, en outre des produits principaux, une quantité plus ou moins sensible d'acide sulfhydrique : ferrocyanhydrique (à chaud, dégagement assez fort de H^2S), butyrique (faible dégagement de H^2S), oxalique (un peu de H^2S, à chaud), tartrique (traces), fluosilicique (peu de H^2S à froid, plus à chaud), carbonique (traces de H^2S à chaud), enfin, sulfurique, lorsque la concentration atteint 84,1 0/0 de H^2SO^4. (Dans ce dernier cas, le dégagement de H^2S augmente avec la concentration de l'acide, et va être l'objet d'une étude détaillée.)

II. *Décomposition de l'hyposulfite de sodium par l'acide sulfurique.* — Pour que celle-ci soit complète et donne des résultats comparables, il faut que l'acide sulfurique soit en grand excès ; l'auteur en employait dix fois plus qu'il n'en faut pour saturer la base de l'hyposulfite. Les essais avaient lieu à froid, en partant de l'hyposulfite cristallisé à $5H^2O$ et de l'acide sulfurique à divers degrés de concentration. Après réaction, on dosait l'acide sulfurique total contenu dans la liqueur, le soufre libre et l'acide sulfureux total (celui qui reste dans la liqueur, plus celui qui se dégage et qu'on recueille dans les flacons laveurs).

Cela posé, remarquons que l'équation classique est

$$Na^2S^2O^3 + H^2SO^4 = Na^2SO^4 + H^2SO^3 + S.$$

S'il vient à se dégager, en outre, de l'acide sulfhydrique, il doit se faire aussi de l'acide sulfurique qui s'ajoute à celui qu'on a introduit au début. L'auteur a dressé un tableau donnant pour chaque concentration de l'acide sulfurique, les quantités d'acide sulfureux, de soufre et d'acide sulfurique trouvées à la fin de chaque essai, en appelant 100 les quantités que donnerait l'équation

(1) M. Berthelot vient de publier un mémoire sur ce sujet. (*Bull.*, 3e série, t. 1er, p. 99. (*N. de la R.*)

classique (l'acide sulfurique est soit libre, soit à l'état de sulfate de sodium et on a soin de défalquer les 9 H^2SO^4 qu'on a ajoutées pour parfaire la réaction). Voici un extrait de ce tableau :

Teneur % de l'acide sulfurique.	Quantité % d'anhydride sulfureux.	Quantité % de soufre libre.	Quantité % d'acide sulfurique.
20	73.9	100.11	98.17
50	85.7	104.34	106.01
80	85.2	95.86	109.6
90	92.0	99.40	109.2
100	45.4	9.15	110.6

On voit que lorsque l'acide sulfurique employé est suffisamment concentré, il y a un excédent dans la quantité trouvée d'acide sulfurique; il a donc dû s'engendrer des quantités équivalentes d'acide sulfhydrique. Aussi l'auteur admet que l'acide hyposulfureux se décompose en acides sulfhydrique et sulfurique; l'acide sulfureux serait le produit d'une réaction secondaire :

$$H^2S^2O^3 + H^2O = H^2S + H^2SO^4 = S + H^2SO^3 + H^2O,$$

$$2H^2S + H^2SO^3 = 3S + 3H^2O.$$

III. *Décomposition de l'hyposulfite de sodium par l'acide chlorhydrique.* — La réaction n'est jamais tout à fait complète, même à chaud, au bout de quelques heures, même avec un grand excès d'acide chlorhydrique. Il se fait toujours un peu d'acide sulfurique.

IV. *Action de l'oxyde d'argent sur l'hyposulfite de sodium.* — Il est à remarquer que le même dédoublement de l'acide hyposulfureux en acides sulfhydrique et sulfurique a lieu complètement sous l'influence des composés à base des métaux lourds. Ainsi agit l'oxyde d'argent; on a finalement, sans perte (échange du soufre et de l'oxygène)

$$Ag^2O + Na^2S^2O^3 = Ag^2S + Na^2SO^4.$$ L. B.

Sur le dérivé chloré d'addition du platinocyanure de potassium; Th. WILM (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1542).—Ce mémoire fait suite à ceux qui ont été publiés (*Ibid.*, t. **19**, p. 950 et 959; t. **21**, p. 1434; *Bull.*, 3e sér., t. **1er**).

Action de l'ammoniaque. — Si l'on dispose sur un porte-objet quelques cristaux de chloroplatinocyanure de potassium, et qu'on les humecte d'ammoniaque, on voit ceux-ci se décolorer, disparaître et faire place à quelques cristaux tétraédriques incolores,

puis, la goutte s'évaporant, on voit se faire des aiguilles jaunâtres qui sont sans doute du platinocyanure de potassium.

L'auteur a répété cet essai en grand : des cristaux rouge-cuivre de chloroplatinocyanure ont été agités à froid avec de l'ammoniaque; il y a décoloration et dépôt de fins cristaux grenus incolores. On ajoute de l'alcool qui donne naissance à un nouveau dépôt semblable au précédent; on recueille sur un filtre et on lave à l'alcool; enfin on sèche à l'air. L'analyse du produit ainsi préparé conduit à des résultats un peu variables, dus sans doute à ce que le produit principal est mélangé d'une petite quantité de celui qui résulte de l'action complète de l'ammoniaque (on verra plus loin que c'est $PtCy^4,2AzH^3$). La formule la plus vraisemblable pour le produit principal est $KCy,PtCy^3,AzH^3$. La substance constitue une poudre blanc-jaunâtre, formée de petits tétraèdres ; lorsqu'elle est fraîchement préparée, elle se dissout aisément dans l'eau, mais elle subit une altération spontanée à la suite de laquelle elle devient très peu soluble. Il est à peu près impossible de faire recristalliser la substance par redissolution et évaporation ; elle se décompose en fournissant surtout des produits amorphes. Le sel, chauffé avec de la potasse, ne dégage que difficilement toute son ammoniaque; calciné seul, il se décompose.

On obtient un tout autre produit lorsqu'on fait réagir l'ammoniaque à chaud sur le chloroplatinocyanure; la liqueur dégage de l'azote, se décolore, puis se trouble tout à coup en déposant une poudre blanche cristalline. On obtient celle-ci presque pure en la recueillant sur un filtre après refroidissement et lavant à l'eau froide: on peut l'avoir tout à fait pure en la redissolvant dans un excès d'eau bouillante et laissant lentement refroidir. Ce sont des lamelles rhombiques, très brillantes, sans mélange de cristaux étrangers. L'analyse fait voir que le sel est un *cyanure platinique ammoniacal* $PtCy^4,2AzH^3$. On obtient le même corps en proportion plus considérable, lorsqu'on traite à chaud par l'ammoniaque le perchloroplatinocyanure de potassium $2KCy,PtCy^2Cl^2$.

Les eaux-mères des expériences précédentes renferment du platinocyanure de potassium.

L'auteur, ayant repris l'analyse du chloroplatinocyanure de potassium, est conduit à la formule $3(2KCy,PtCy^2).Cl+11H^2O$.

L. B.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action de la lumière sur les matières organiques; H. KLINGER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **249**, p. 137 à 146). — L'auteur a montré, dans un travail antérieur, que la phénanthraquinone et le benzile sont réduits en solution éthérée par les rayons solaires, en même temps que l'éther est converti en aldéhyde. MM. Ciamician et Silber ont fait connaître depuis des faits analogues. La nature du dissolvant a une grande influence sur ces phénomènes. Dans le présent mémoire, l'auteur étudie l'action de la lumière sur le *phénanthraquinone* en suspension dans diverses aldéhydes. 5 grammes de phénanthraquinone furent scellés dans un tube avec 50 centimètres cubes d'aldéhyde acétique. A la lumière diffuse, l'aldéhyde se colore en jaune, mais la quinone reste en grande partie insoluble. Au soleil, le tube étant plongé dans de l'eau froide, cette couleur jaune disparaît pour se reproduire par l'agitation et disparaître de nouveau. Après quelques heures d'exposition au soleil, toute la quinone finit par se dissoudre. La solution étant ensuite évaporée abandonne des aiguilles imprégnées d'une matière huileuse. Ces aiguilles, lavées à l'éther, puis cristallisées dans un mélange de chloroforme et de benzine, sont incolores, jaunissent à 140° et fondent à 168-170°. Leur analyse et leur dédoublement sous l'influence de la soude (séparation d'acide acétique) montrent qu'elles constituent la *monacétylphénanthrahydroquinone* $C^{14}H^{8}(OH)(OC^{2}H^{3}O)$. Avec la paraldéhyde, la transformation est infiniment plus lente.

Avec la *phénanthraquinone* et l'*aldéhyde isovalérique*, les choses se passent comme avec l'aldéhyde acétique, et il se forme de l'*isovalérylphénanthrahydroquinone* $C^{19}H^{18}O^{3}$, qui cristallise dans la benzine en aiguilles fusibles à 149°. On obtient de même, en employant la *benzaldéhyde*, des aiguilles de *monobenzoylphénanthrahydroquinone* $C^{14}H^{8}(OH)(OC^{7}H^{5}O)$, fusibles à 177-178°. La production de ce composé est surtout rapide lorsque la quinone est en présence de l'aldéhyde benzoïque dissoute dans la benzine. Le furfurol, l'aldéhyde salicylique et le glucose paraissent devoir se comporter comme les aldéhydes ci-dessus.

Relativement à la nature des radiations auxquelles il faut attribuer les actions ci-dessus, l'auteur a constaté qu'elles sont à peu près aussi rapides qu'à la lumière solaire directe, lorsque les tubes

sont placés dans une solution bleue de sulfate de cuivre ammoniacal. Elles sont, au contraire, très lentes avec une solution de bichromate de potassium. ED. W.

Action de l'iodure de méthyle sur l'arsénite de sodium; H. KLINGER et A. KREUTZ (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **249**, p. 147 à 155). — M. G. Meyer, en faisant réagir (en 1883) l'iodure de méthyle sur l'arsénite de sodium, a obtenu non le méthylarsénite $As(OCH^3)(ONa)^2$, mais le *méthylarséniate* $As(CH^3)O^3Na^2$. En faisant passer un courant de H^2S dans la solution acidulée de ce sel, il a obtenu un précipité jaune de *disulfure d'arsémonométhyle* $AsCH^3S^2$. Les auteurs confirment le premier point de ce travail, mais non celui qui a trait aux propriétés du sulfure. Pour préparer le méthylarséniate de sodium, on abandonne, pendant trois à quatre jours, un mélange de 16 grammes de As^2O^3, dissous dans 19gr,4 de soude, de 10cc,3 d'iodure de méthyle, de 190 centimètres cubes d'eau et de 150 centimètres cubes d'alcool. On lave alors les cristaux qui se sont séparés avec de l'alcool à 50 centièmes. Ces cristaux sont très solubles dans l'eau, d'où l'alcool les précipite. Le sel de calcium, obtenu avec le sel de sodium, renferme $CH^3AsO^3CaH^2O$, après dessiccation à 160° (avant 100°, il renferme $2H^2O$). Le sel de baryum est beaucoup plus soluble que celui de calcium. Pour obtenir le sulfure CH^3AsS^2, on fait passer un courant de H^2S dans la solution fortement acidulée et presque bouillante. Le sulfure se sépare sous forme d'une huile jaune, qui devient visqueuse par le refroidissement. Lavé à l'eau, puis séché, il se dissout dans le chloroforme et s'en sépare par l'évaporation, à l'état d'une masse gommeuse peu soluble dans l'éther et dans l'alcool, soluble dans la soude et doué d'une odeur fétide. La chaleur le dédouble en sulfure d'arsenic et sulfure de méthyle.

Avec l'iodure d'éthyle et l'arsénite de potassium, on obtient une combinaison, très adhérente au verre, déjà observée par M. Rüdorff, d'acide arsénieux et d'iodure de méthyle. La solution qui l'accompagne fournit le sulfure CH^3AsS^2 par l'action de H^2S.

ED. W.

Sur le nitrosate d'amylène et ses dérivés; O. WALLACH (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **248**, p. 161 à 174). — L'amylène qui fournit le meilleur rendement en nitrosate est celui qui distille entre 36 et 38°; densité = 0,663 à 20°; il est entièrement soluble dans l'acide sulfurique étendu d'un demi-volume d'eau;

ses propriétés sont celles du triméthyléthylène. Le nitrosate $C^5H^{10}AzO.AzO^3$ qu'il fournit cristallise en prismes clinorhombiques courts, de 83°32′ (rapport des axes = 0,9770 : 1 : 1,4485) ; pour obtenir de beaux cristaux, on fait cristalliser le produit d'abord dans la benzine sèche, puis dans l'éther acétique. A cet état, le nitrosate est parfaitement stable.

Le cyanure de potassium réagit sur le nitrosate d'amylène, d'après l'équation :

$$C^5H^{10}AzO.AzO^3 + CAzK = AzO^3K + C^5H^{10}AzO.CAz.$$

On chauffe au réfrigérant à reflux 10 grammes de nitrosate délayés dans 50 centimètres cubes d'alcool fort, avec 4 grammes de CyK ; la réaction étant commencée, on refroidit, puis on ajoute de l'eau au produit, et on épuise la solution aqueuse par l'éther, qui dissout le cyanure formé et l'abandonne en cristaux par l'évaporation ; on purifie ceux-ci par cristallisation dans la benzine, additionnée d'éther de pétrole. Ce cyanure fond à 99-100° et bout à 230°. La potasse étendue le convertit par une ébullition prolongée en un acide $C^5H^{10}AzO.COOH$, accompagné de son *amide* $C^5H^{10}AzO.COAzH^2$. Cette dernière, qui prédomine, est peu soluble dans l'éther et dans la benzine, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Elle cristallise en petits prismes fusibles à 162-164°. Quant à l'*acide*, mis en liberté de son sel de potassium, sel peu soluble dans l'alcool, par une petite quantité d'acide sulfurique en présence d'éther, il est très soluble dans l'eau, l'alcool, la benzine. Cristallisé dans l'éther, il fond à 96° en se décomposant.

Son sel ammoniacal est cristallisable et sert à obtenir les autres sels ; le sel d'argent cristallise en aiguilles dans l'eau ou dans l'alcool bouillant. La décomposition de l'acide $C^5H^{10}AzO.CO^2H$ par la chaleur fournit la *méthylisopropylacétoxime* $C^5H^{11}AzO$, que M. Naegeli a obtenue en traitant l'acétone correspondante par l'hydroxylamine. Cette identité établit pour les différents composés décrits plus hauts la constitution suivante :

Nitrosate..............	$(CH^3)^2{=}C(OAzO^2){-}C\begin{cases}CH^3\\AzOH\end{cases}$
Nitrile................	$(CH^3)^2{=}C(CAz){-}C\begin{cases}CH^3\\AzOH\end{cases}$
Acide..................	$(CH^3)^2{=}C(COOH){-}C\begin{cases}CH^3\\AzOH\end{cases}$
Acétoxime..............	$(CH^3)^2{=}CH{-}C\begin{cases}CH^3\\AzOH\end{cases}$

L'acide peut être envisagé comme l'*acide acétoximediméthylacé-*

tique. Il peut être obtenu, en effet, par l'action de l'hydroxylamine sur l'éther de l'acide diméthylacétique $(CH^3)^2C<^{COOH}_{COCH^3}$.

On voit donc, d'une part, qu'on peut par voie de synthèse passer des carbures non saturés à des combinaisons de la série acétylacétique ; d'autre part, que le nitrosate d'amylène connu dérive du triméthyléthylène.

Amylènenitrolpipéridide $(CH^3)^2{=}C(AzC^5H^{10})\text{-}C(AzOH).CH^3$. — Cette base, déjà décrite par l'auteur, résulte de l'action de la pipéridine sur le nitrosate d'amylène. Elle a été transformée en base acétonique $(CH^3)^2C(AzC^5H^{10})\text{-}CO.CH^3$ par l'action à chaud de l'acide sulfurique étendu de trois fois son volume d'eau. On précipite la base par la potasse et on la distille *immédiatement* dans un courant de vapeur d'eau. Cette nouvelle base distille à 219-220° ; densité = 0,934 à 20° ; indice de réfraction pour la raie D = 1,4606. Son chlorhydrate est très hygroscopique et donne un chloroplatinate soluble, bien cristallisé. Elle s'unit facilement à l'hydroxylamine et décolore le permanganate à froid. ED. W.

Sur le soi-disant acide sénévolacétique; L. ARAPIDES (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **249**, p. 27 à 31). — Ce composé, résultant d'une transformation moléculaire de l'acide sulfocyanacétique, peut être envisagé comme du ψ-*dioxythiazol*

$$\begin{array}{ccc} CH^2 & - & S \\ | & & | \\ CO & & CO \\ & \diagdown\diagup & \\ & AzH & \end{array}$$

(A. Hantzsch, *Bull.*, t. **49**, p. 669). Il est analogue en effet aux oxypyridines, comme le prouve son dérivé méthylé. Celui-ci, obtenu par l'action simultanée de l'iodure de méthyle et du méthylate de sodium, est une huile épaisse incolore, se concrétant lentement sur l'acide sulfurique, mais se liquéfiant de nouveau à l'air. Traité par la soude, il ne se comporte pas comme un éther, et fournit de l'anhydride carbonique, de l'acide thioglycolique et de la méthylamine. Le groupe CH^3 s'y trouve donc uni à l'azote, et la réaction a lieu d'après l'équation

$$\begin{array}{ccc} CH^2 & - & S \\ | & & | \\ CO & & CO \\ & \diagdown\diagup & \\ & Az.CH^3 & \end{array} + 2H^2O = \begin{array}{l} CH^2(SH) \\ | \\ COOH \end{array} + CO^2 + AzH^2.CH^3.$$

Le dérivé monométhylé peut fournir un iodométhylate qui est

bien cristallisé, mais très déliquescent; mais ce composé paraît être le dérivé d'un produit de dédoublement.

Traité par $2PCl^5$, l'acide sénévolacétique donne naissance à un composé dichloré, mais renfermant encore de l'oxygène; c'est sans doute le *chlorure sénévolacétique*

$$\begin{array}{ccc} CH^2 & - & S \\ | & & | \\ CO & & CCl^2 \\ & \diagdown\diagup & \\ & AzH & \end{array}$$

Il cristallise dans la ligroïne en petites aiguilles fusibles à 161°. Il régénère l'acide par l'action de l'eau. Celui-ci, pas plus que son chlorure, n'ont fourni de thiazol par réduction. ED. W.

Action du sodium sur l'isobutyrate d'éthyle; A. HANTZSCH (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **249**, p. 54 à 65). — Cette action donne naissance, d'après Mlle O. Wohlbrück, à l'*acide oxycaprylique* $(CH^3)^2CH.CH(OH).C(CH^3)^2.CO^2H$ (*Bull.*, t. **49**, p. 492), tandis que M. Brüggemann n'a obtenu, au contraire, que des acides à 2 atomes d'oxygène (*Bull.*, 3e sér., t. **1**, p. 745). Cette dernière assertion est infirmée par l'auteur, qui confirme au contraire les conclusions de Mlle Wohlbrück. Il y apporte néanmoins quelques rectifications. Le liquide éthéré bouillant à 181-181°,5 (corr.) observé par cette dernière n'est pas le diméthylisobutyrylacétate d'éthyle $C^{10}H^{18}O^3$, mais bien l'*éthoxylcaprylate d'éthyle* $C^{12}H^{24}O^3$, soit $(CH^3)^2CH-CH(OC^2H^5)-C(CH^3)^2.CO^2C^2H^5$; l'*acide oxycaprylique* $C^8H^{16}O^3$ observé n'en est que le produit de saponification. Cet acide distille à 111-112° (et non à 108°), et son sel de baryum cristallise par évaporation avec $4,5H^2O$; déposé par refroidissement, il contient $3H^2O$.

L'action du sodium sur l'*isovalérate d'éthyle* fournit de même l'*oxéthylcaprate d'éthyle* (et non l'isopropylisovaléracétate d'éthyle) et son produit de saponification, l'acide oxycaprique $C^{10}H^{20}O^3$. L'oxéthylcaprate d'éthyle $C^4H^9.CH(OC^2H^5).CH(C^3H^7).CO^2C^2H^5$ distille à 216-216°,5 sous la pression de 720 millimètres. ED. W.

Action de l'acide chlorochromique sur le pinène; G.-G. HENDERSON et R.-W. SMITH (*Chem. Soc.*, t. **28**, p. 45). — L'action de l'acide chlorochromique sur le *pinène*, terpène très pur bouillant à 159-161°, est très violente; aussi les auteurs ont ils dilué les deux substances dans le sulfure de carbone sec. Ils ont obtenu ainsi un composé d'addition $C^{10}H^{16}2CrO^2Cl^2$, solide. L'eau décompose cette substance en donnant une huile légè-

rement jaune, dont la formule est $C^{20}H^{33}OCl$; à la distillation dans le vide, elle se décompose de la manière suivante :

$$C^{20}H^{33}OCl = C^{20}H^{31}Cl + H^{2}O.$$

Les auteurs n'ont pu décider si le premier liquide est un mélange à parties égales de $C^{10}H^{18}O$ et $C^{10}H^{15}Cl$, et le second de $C^{10}H^{16}$ et $C^{10}H^{15}Cl$; ils continuent leurs recherches. A. C.

Sur quelques dérivés métalliques des dérivés halogènes des nitrophénols; A.-R. LING (*Chem. Soc.*, t. **28**, p. 56). — L'auteur s'est servi du paranitrophénol orthochloré (OH.1.AzO².4.Cl.2), fusible à 160°. Traité en solution acétique par la quantité théorique de brome, il se transforme en un dérivé monochloré fusible à 137°. Ce composé donne les dérivés métalliques suivantes :

Dérivé potassique $C^{6}H^{2}ClArBzO^{2}OK + H^{2}O$, longues aiguilles jaunâtres, peu solubles dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude.

Dérivé calcique $[C^{6}H^{2}ClBrAzO^{2}O]^{2}Ca + 9H^{2}O$; il est efflorescent et se transforme par exposition à l'air en un sel à 7 molécules d'eau. En faisant refroidir une solution saturée de ce sel, il se dépose à 70° un sel à 4 molécules d'eau.

Dérivé barytique $[C^{6}H^{2}BrClAzO^{2}O]^{2}Ba + 10H^{2}O$, longues aiguilles jaune-serin. Maintenu dans l'air sec sur l'acide sulfurique, il perd 6,5 molécules d'eau.

L'auteur a également préparé les sels de calcium :

Du parachloro-orthonitro-orthobromophénol	$(C^{6}H^{2}ClBrAzO^{2}O)^{2}Ca + 3H^{2}O$
Du dichloro-orthonitrophénol ..	$(C^{6}H^{2}Cl^{2}AzO^{2}O)^{2}Ca + H^{2}O$
Du dibromo-orthonitrophénol ..	$(C^{6}H^{2}Br^{2}AzO^{2}O)^{2}Ca + 7H^{2}O$
Du parabromo-ortho-iodo-orthonitrophénol	$(C^{6}H^{2}BrIAzO^{2}O)^{2}Ca + 4H^{2}O$

A. C.

Dérivés et matières colorantes obtenues au moyen de l'α-pyrocrésol; William BOT et J. Bruce MILLER (*Chem. Soc.*, t. **28**, p. 51). — Les auteurs ont obtenu par l'action du chlore sur une solution chloroformique d'α-pyrocrésol un dérivé trichloré $C^{15}H^{11}Cl^{3}O$, fusible vers 225°.

Un dinitro-oxy-α-pyrocrésol $C^{15}H^{10}(AzO^{2})^{2}O^{2}$ en ajoutant peu à peu l'α-pyrocrésol à de l'acide nitrique fumant froid. Ce composé fond à 235°.

Enfin, par réduction du dérivé tétranitré, ils ont obtenu un *tétramido-oxy-α-pyrocrésol* $C^{15}H^{8}(AzH^{2})^{4}O^{2}$ qui fond au delà de 300°.

Par réduction du dérivé dinitré, on obtient le composé diamidé analogue $C^{15}H^{10}(AzH^{2})^{2}O^{2}$.

Ces dérivés amidés se prêtent facilement à la diazotation et fournissent avec les phénols des matières colorantes. A. C.

Sur les combinaisons α-alcoylées de l'acide cinchonique et de la quinoléine; O. DOEBNER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **249**, p. 98 à 109). — L'auteur a fait connaître dans un premier mémoire (*Bull.*, t. **48**, p. 447) un procédé de synthèse des dérivés α-alcoylés de l'acide cinchoninique fondé sur l'action des aldéhydes et des amines aromatiques primaires sur l'acide pyruvique :

$$R.CHO + C^{6}H^{5}AzH^{2} + CO\begin{cases}CH^{3}\\CO^{2}H\end{cases} = 2H^{2}O + H^{2} + C^{6}H^{4}\begin{cases}Az=C.R\\ \quad | \\ C=CH \\ | \\ CO^{2}H\end{cases}.$$

Les composés décrits dans le présent mémoire sont des dérivés de l'acide α-phénylcinchoninique.

I. Acide o.-oxy-α-phénylcinchoninique $C^{6}H^{4}\begin{cases}Az=C.C^{6}H^{4}(OH)_{o}\\ C(CO^{2}H)=CH\end{cases}$.

Il est produit à l'aide de l'aldéhyde salicylique, de l'aniline et de l'acide pyruvique. Ces corps, en solutions alcooliques, doivent être mélangés peu à peu et en refroidissant et le mélange ne doit être chauffé que plus tard au bain-marie. Après distillation de l'alcool on fait cristalliser le produit dans l'acide acétique. Cet acide est en aiguilles d'un jaune brun, fusibles à 238°, solubles dans l'alcool, la benzine, peu solubles dans l'éther. Le *sel d'argent* $C^{16}H^{10}AzO^{3}Ag$ est un précipité jaune clair. Le *chloroplatinate*

$$(C^{16}H^{11}AzO^{3}.HCl)^{2}PtCl^{4},$$

cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune d'or. Chauffé au delà de son point de fusion, cet acide se dédouble en CO^{2} et *oxyphénylquinoléine* $C^{6}H^{4}\begin{cases}Az=C.C^{6}H^{4}.OH\\ \quad | \\ CH=CH\end{cases}$ qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune clair, fusibles à 115° et distillant au delà de 360° (chloroplatinate $(C^{15}H^{11}Az.OHCl)^{2}PtCl^{4}$ en aiguilles jaune clair; picrate en aiguilles jaunes, fusibles à 184°). La base est soluble dans les acides et dans les alcalis en raison de son caractère phénolique.

II. Acide p.-isopropyle-α-phénylcinchoninique

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}Az\!=\!=\!=C.C^6H^4.CH(CH^3)^2_p\\ \qquad\qquad\quad |\\ C(CO^2H):CH\end{array}\right.$$

On l'obtient à l'aide de l'aldéhyde cuminique en opérant sur des solutions alcooliques (avec des solutions éthérées on obtient un corps indifférent $C^{25}H^{24}Az^2O$ cristallisable en aiguilles blanches et fusible à 216°). Cet acide cristallise en lamelles jaunâtres peu solubles dans l'eau, fusibles à 201°. La chaleur le dédouble en CO^2 et *isopropyle-phénylquinoléine* $C^9H^6Az.C^6H^4CH(CH^3)^2$ cristallisant dans l'alcool faible en grandes aiguilles incolores qui fondent à 60°. Son *chlorhydrate* cristallise en aiguilles; le *chloroplatinate* $(C^{18}H^{17}Az.HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$ est en petites aiguilles d'un jaune clair. Le *picrate* forme de petites tables jaunes, fusibles à 195°.

III. Acide α-phénylquininique (ou *α-phényle-p.-oxyméthylcinchoninique* $(CH^3O)C^6H^3\left\langle\begin{array}{l}Az\!=\!=\!=CC^6H^5\\ \qquad\quad |\\ C(CO^2H):CH\end{array}\right.$. — Il se forme suivant la réaction générale en chauffant un mélange, dissous dans l'alcool absolu, de para-anisidine $C^6H^4(OCH^3)AzH^2$, d'aldéhyde benzoïque et d'acide pyruvique. Il se dépose en grande partie par le refroidissement en aiguilles incolores et brillantes, fusibles à 237°, insolubles dans l'eau; sa solution alcoolique présente la belle fluorescence bleue de l'acide quininique.

La *phényle-méthoxyquinoléine* $C^{16}H^{13}AzO$, qui résulte de son dédoublement, distille à une température élevée et cristallise dans l'alcool faible en lamelles incolores; elle fond à 133°.

Son chlorhydrate, peu soluble à froid, cristallise en longues aiguilles, ainsi que le picrate qui est jaune et fond à 205°.

IV. Acide α-phényle-o.-oxyméthylcinchoninique. — Cet isomère de l'acide précédent s'obtient de même à l'aide de l'ortho-anisidine; il cristallise en aiguilles d'un jaune citron, fusibles à 216°, insolubles dans l'eau et dans l'éther; sa solution alcoolique offre une faible fluorescence verte. Le sel d'argent est un précipité blanc, ainsi que le sel de plomb $(C^{17}H^{12}AzO^3)^2Pb + H^2O$. Le chloroplatinate se sépare de la solution alcoolique en aiguilles jaunes.

L'*α-phényl-α-méthoxyquinoléine* $C^{16}H^{13}AzO$ est une huile incristallisable.

ED. W.

Remarques générales sur les azols; A. HANTZSCH (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **249**, p. 1-6). — Les *azols* sont des combinaisons azotées dérivant du type pyridine, dans lequel un double

groupe CH=CH est remplacé par un radical diatomique. Ils répondent donc à la formule $(CH)^3R''Az$. Suivant que le radical est voisin de l'azote ou qu'il en est séparé par un terme CH, on a les *isazols* ou les azols proprement dits.

```
βCH — R″              βCH = CHγ
 ||    |                |     |
αCH   CHμ,            αCH    R″ .
   \ //                  \\ /
    Az                    Az
   Azols.               Isazols.
```

Pour la nomenclature des dérivés de substitution des azols, l'auteur fait usage des lettres α, β, γ et μ ; dans les azols proprement dits, la position γ est occupée par le radical R″ ; quant à la position μ, occupée par R″ dans les iso-azols, elle constitue ce que l'auteur nomme le *méso-groupe*.

Dans les *imidazols*, le radical R est constitué par le groupe AzH ; le plus simple est la glyoxaline ; l'*iso-imidazol* le plus simple est le *pyrazol*. Les *thiazols* contiennent le soufre comme radical diatomique et dérivent d'un groupe triatomique $(C^3SAz)'''$; par la rupture des deux doubles liaisons, ce groupe devient successivement *pentatomique* (thiazoline ou dihydrothiazols) et *heptatomique* (thiazolidines ou tétrahydrothiazols). ED. W.

Formation des oxythiazols par les sulfocyanacétones et leur réduction en thiazols ; L. ARAPIDES (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **249**, p. 7 à 26). — MM. Hantzsch et Weber ont montré, il y a deux ans, que le composé décrit par MM. Tscherniac et Hellon comme la *sulfocyanacétone* CH^3-CO-CH^2SCAz est, en réalité, son isomère, le *méthyloxythiazol*

```
      HC — S
      ||    |
CH³-C    C-(OH) ;
      \ //
       Az
```

ils interprétaient la transposition moléculaire qui avait dû se produire en admettant que, par fixation de H^2O, il y a d'abord formation de *carbaminethiacétone* $\begin{matrix} CH^2\text{-}S\text{-}CO \\ | \qquad\quad | \\ CH^3.CO \quad AzH^2 \end{matrix}$, qui, par déshydratation ultérieure, se convertit en méthyloxythiazol, avec migration d'un des atomes d'hydrogène du groupe AzH^2. Cette interprétation se trouve confirmée par les recherches de l'auteur effectuées sur l'acétophénone, la sulfocyanacétophénone, décrite il

y a une dizaine d'années par M. Dyckerhoff. Ce composé, qui est bien un dérivé sulfocyanique, a été converti en thiazol correspondant avec formation du dérivé carbamique intermédiaire.

Pour obtenir la sulfocyanacétophénone, le mieux est de faire réagir le sulfocyanate de baryum, qui est soluble dans l'alcool, sur une solution alcoolique de bromacétophénone chauffée au bain-marie. Par l'évaporation de l'alcool, le produit reste en longues aiguilles, incolores après une nouvelle cristallisation et fusibles à 74° sans altération. L'eau bouillante est sans action sur ce composé. Mais traité par HCl concentré et bouillant, il se transforme au premier moment en *carbaminethiacétophénone*

$$C^6H^5.CO.CH^2S.COAzH^2,$$

qui reste dissoute ; une plus longue ébullition fait prendre le tout en un magma d'aiguilles de *phényloxythiazol.*

Pour isoler le premier produit, on filtre dès que commence la cristallisation du second, et on étend rapidement la liqueur filtrée avec de l'eau. Il se dépose aussitôt des aiguilles soyeuses fusibles à 175°, qui constituent le chlorhydrate du composé carbamique, sel assez instable, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et donnant un chloroplatinate en cristaux microscopiques. Le carbonate ammonique donne dans sa solution alcoolique un précipité oléagineux soluble dans l'éther, qui constitue la carbamine-thiacétophénone libre ; mais ce corps se transforme rapidement de nouveau en sulfocyanacétophénone, fusible à 74°.

α-Phényle-μ-oxythiazol

```
        HC — S
        ||   |
C⁶H⁵-C    C(OH).
       \  //
        Az
```

C'est le produit final de l'action de HCl sur la sulfocyanacétophénone. Il se forme aussi par l'action de l'alcool bouillant sur le chlorhydrate du dérivé carbamique. M. Dyckerhoff, qui avait observé sa formation, l'avait pris pour un *polymère* de la sulfocyanacétophénone. Il se distingue de celle-ci par son caractère faiblement acide. Il est soluble dans les alcalis et fond à 204°. Traité par PCl^5, il fournit le *phénylchlorothiazol*, qui cristallise dans la benzine bouillante en prismes incolores, fusibles à 98° ; l'eau bouillante le convertit de nouveau en phényloxythiazol.

Sulfocyanacétone. — En raison de la tendance si marquée de ce corps de se transformer en méthyloxythiazol en présence de l'eau,

il faut faire réagir le sulfocyanate de baryum déshydraté sur la chloracétone en solution alcoolique froide. C'est une huile incristallisable qu'on purifie par dissolution dans l'eau et extraction par l'éther. Sa nature acétonique a été établie par sa transformation en *sulfocyanacétoxime* $CH^3.C(AzOH).CH^2.SCAz$ par l'action de l'hydroxylamine, qu'il ne faut ajouter que peu à peu en raison de l'énergie de la réaction. Cette oxime est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther, soluble dans la soude ; elle fond à 135°.

Le dérivé carbamique correspondant n'a pas pu être observé dans la transformation de la sulfocyanacétone en méthyloxythiazol.

Réduction des oxythiazols en thiazols. — Cette réduction s'effectue aisément par distillation sur la poudre de zinc. Traité ainsi, le méthyloxythiazol fournit l'*α-méthylthiazol* C^4H^5AzS. C'est un liquide mobile, incolore, distillant à 134-135°, doué d'une odeur pyridique très caractérisée. Soluble dans l'eau en toute proportion.

Sans action sur le tournesol, il constitue néanmoins une base. Son chloroplatinate $(C^4H^5SAz.HCl)^2PtCl^4$ cristallise en prismes orangés fusibles et décomposables à 204°.

Le *phénylthiazol* n'a été obtenu qu'en très petite quantité; il bout à 272° (711^{mm}). ED. W.

Sur les amidothiazols et leurs isomères; V. TRAUMANN (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **249**, p. 31 à 53). — L'auteur a montré, dans une note préliminaire, que la sulfo-urée se combine aux dérivés α-halogénés des acétones et aldéhydes, avec élimination de H^2O et de HCl, pour donner des composés qui avaient été désignés sous le nom de *thiazolines*, et qu'il convient de nommer *amidothiazols* ou *thiazylamines*. La réaction a lieu d'après l'équation générale :

$$\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ R.CO \end{matrix} + \begin{matrix} SH \\ | \\ AzH{=}C.AzH^2 \end{matrix} = H^2O + R.C\begin{matrix} CH-S \\ \| \quad | \\ \quad CAzH^2.HCl. \\ \diagdown\!\!\diagup\!\!\!/ \\ Az \end{matrix}$$

La chloracétone donne par l'action de la sulfo-urée le même produit que MM. Hantzsh et Weber ont obtenu par l'action du sulfocyanate d'ammonium.

I. Action de la sulfo-urée sur les aldéhydes et acétones α-halogénées. — En faisant agir la sulfo-urée sur l'aldéhyde monochlorée ou, en présence de l'eau, sur l'éther dichloré

qui donne d'abord naissance à l'aldéhyde chlorée, on donne naissance au chlorhydrate de thiazylamine ou de *μ-amidothiazol* $C^3H^4Az^2S.HCl$. (Voir l'équation ci-dessus avec R = H.) On fait bouillir le mélange dans un appareil à reflux et finalement à l'air libre, puis on met la base en liberté par la soude, on l'enlève par l'éther et on évapore la solution éthérée. La base reste à l'état cristallin. Elle cristallise dans l'alcool en tables jaunâtres fusibles à 90°. Elle est peu soluble dans l'eau, ainsi que dans l'alcool et l'éther. Elle se décompose en grande partie par la distillation. Son chlorhydrate cristallise avec $1H^2O$ en aiguilles soyeuses. Le chloroplatinate forme des tables jaunes, anhydres, peu solubles. Le dérivé acétylé (action de l'anhydride acétique) cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles soyeuses, qui fondent à 203°.

Méthylthiazylamine ou α-méthyl-μ-amidothiazol

S
CH^3 — — AzH^2
Az

Elle résulte de l'action de la sulfo-urée sur la monochloracétone, en opérant comme ci-dessus. Déjà obtenue par MM. Tcherniac et Norton en traitant la chloracétone par le sulfocyanate d'ammonium, cette base se concrète dans le vide sec, mais se liquéfie à l'air; elle fond à 42°. Son *dérivé acétylé* fond à 134° et cristallise en aiguilles brillantes.

α-Phényle-μ-amidothiazol (phénylthiazylamine)

S
C^6H^5 — — AzH^2
Az

Cette base se produit à l'aide de la bromacétophénone. Elle cristallise dans l'éther en grands primes jaunâtres fusibles à 147°. Son *chlorhydrate*, peu soluble dans l'eau froide, cristallise en aiguilles incolores. Le *dérivé acétylé* fond à 208°.

Dérivés thiazol-azoïques. — Les amidothiazols donnent, comme les amines aromatiques, des combinaisons diazoïques, qui sont très instables, mais qui donnent avec les phénols des composés amido-azoïques.

Thiazolazorésorcine. — Aiguilles brunes, à éclat cuivré, obtenues en ajoutant une solution aqueuse de résorcine au chlorure diazoïque produit par l'action de l'acide azoteux sur la solution chlorhydrique d'amidothiazol. Elle est peu soluble dans l'éther, soluble

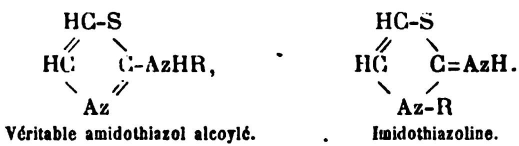
dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Sa composition $C^9H^7Az^3SO^2$ est exprimée par la formule de structure

```
CH — S
||    |
CH    C-Az=Az.C⁶H³(OH)².
  \  //
   Az
```

Ce corps teint la soie en jaune foncé et se fixe directement sur le coton.

Le phénol fournit de même une matière colorante jaune. Avec les naphtols α et β on obtient des matières colorantes brunes. L'acide β-naphtoldisulfonique conduit à une matière qui teint la laine et la soie en rouge, le coton aluné en rose chair.

II. Action des sulfo-urées mono-alcoylées sur les acétones halogénées. — Les dérivés mono-alcoylés de la sulfo-urée réagissent à la manière de celle-ci sur les acétones halogénées; mais les produits formés $C^3H^3SAz^2.R$ offrent deux modifications isomériques. L'une est un véritable amidothiazol substitué ; l'autre donne de l'imidothiazoline (corr. à un dihydrothiazol).



Véritable amidothiazol alcoylé. Imidothiazoline.

α-Méthyl-μ-méthylamidothiazol $C^4H^4AzS.AzHCH^3$. — La réaction de la sulfométhylurée sur la chloracétone est des plus vives. La base produite, mise en liberté par la soude, n'est pas identique, comme on aurait pu le penser, avec le produit de méthylation de l'α-méthylthiazylamine (*Bull.*, t. **49**, p. 566). Ce dernier doit être envisagé comme l'imidométhylthiazoline méthylée. Voici les différences fondamentales qu'offrent ces bases :

α-Méthyle-μ-méthylamidothiazol.	*α-Méthyle-μ-imidométhylthiazoline.*
Fusible à 42°. Réaction très alcaline.	Fusible à 47°,5. Réaction très alcaline.
Iodhydrate, cristallise en aiguilles anhydres fusibles à 136°.	*Iodhydrate*, tables jaunâtres avec H^2O ; cristaux hydratés, fusibles à 110° ; anhydre, à 164°.
Chloroplatinate, se décompose à 167°.	*Chloroplatinate*, se décompose à 193°.
Dérivé acétylé, aiguilles soyeuses anhydres fusibles à 110° ; peu solubles.	*Dérivé acétylé*, aiguilles nacrées solubles dans l'eau, renfermant $6H^2O$ et fusibles alors à 50° ; après efflorescence, à 113°.
Action de HCl à 200° ; élimination de méthylamine.	*Action de* HCl à 200° ; élimination de AzH^3.

Cette dernière différence tend à démontrer la nature de cette isomérie.

α-Phényle-μ-méthylamidothiazol $C^3H(C^6H^5)AzS.AzHCH^3$. — C'est le produit de l'action de la sulfométhylurée sur la bromacétophénone. Il cristallise dans l'éther en tables jaunes, fusibles à 138°, insolubles dans l'eau. L'acide chlorhydrique à 220° en sépare de la méthylamine.

Son isomère est l'*α-phénylméthyle-μ-imidothiazoline*

$$C^3H(C^6H^5)Az(CH^3)S{=}AzH.$$

Composé sirupeux, obtenu par l'action de CH^3I sur la phénylthiazylamine à 110°; son chlorhydrate est en aiguilles blanches peu solubles. Traité par HCl à 240°, il donne AzH^3.

α-Méthyl-μ-phénylamidothiazol ou *α-méthylthiazylaniline* $C^3H(CH^3)AzS.AzHC^6H^5$. — Obtenu par l'action de la sulfophénylurée sur la chloracétone, il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles fusibles à 115°; il perd son aniline par l'action de HCl à 240°.

μ-Phénylamidothiazol $C^3H^2AzS.AzHC^6H^5$. — Petites aiguilles blanches fusibles à 126°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, produites par l'action de la sulfophénylurée sur l'éther dichloré (ou l'aldéhyde monochlorée).

III. Action des sulfo-urées bisubstituées sur les acétones chlorées. — Ces réactions fournissent les dialcoylimidothiazolines d'après l'équation

$$\begin{matrix} X.CO \\ | \\ X\text{-}CHCl \end{matrix} + \begin{matrix} SH \\ | \\ AzHR\text{-}C{=}AzR \end{matrix} = H^2O + HCl + \begin{matrix} & XC\text{-}S & \\ & /\!/ \quad \backslash & \\ XC & & C{=}AzR. \\ & \backslash \quad / & \\ & AzR & \end{matrix}$$

Les produits formés sont identiques avec ceux résultant de l'action des sulfo-urées bisubstituées symétriques sur les amidothiazols dialcoylés (Hantzsch et Weber).

Diméthylimidométhylthiazoline $C^3H(CH^3)Az(CH^3)S = AzCH^3$. — Action de la *sulfodiméthylurée* sur la chloracétone. La base, qui est très alcaline, cristallise dans l'eau en petites aiguilles fusibles à 96°.

Diphénylimidométhylthiazoline $C^3H(CH^3)AzC^6H^5S = AzC^6H^5$. — Prismes jaunâtres fusibles à 138°,5, produits par l'action de la sulfodiphénylurée sur la chloracétone. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'éther. ED. W.

Sur les piasélénols; O. HINSBERG (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 862). — L'auteur a fait voir (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **237**, p. 327; *Bull.*, t. **49**, p. 652.) que les orthodiamines aromatiques réagissent sur les diacétones, acides acétoniques ou quinones renfermant les deux groupes carbonyles dans la position α, avec élimination d'eau et formation de composés particuliers, les *quinoxalines :*

$$\underbrace{R''(AzH^2)^2}_{\text{Diamine.}} + \underbrace{\begin{matrix} COR \\ | \\ COR' \end{matrix}}_{\text{Diacétone.}} = \underbrace{R''\begin{matrix} \diagup Az{=}C\text{-}R \\ \quad\quad | \\ \diagdown Az{=}C\text{-}R' \end{matrix}}_{\text{Quinoxaline.}} + 2H^2O.$$

Le présent mémoire démontre que les mêmes diamines réagissent d'une manière tout à fait semblable sur l'anhydride sélénieux en fournissant des composés particuliers, que l'auteur appelle *piasélénols*, d'après un mode de nomenclature proposé par M. O. Widman (*Journ. prakt. Chem.*, t. **38**, p. 185; *Bull.*, 3ᵉ série, t. **1**, p. 583). La réaction générale est la suivante :

$$\underbrace{R''(AzH^2)^2}_{\text{Diamine.}} + SeO^2 = \underbrace{R''Az^2Se}_{\text{Piasélénol.}} + 2H^2O.$$

La constitution des piasélénols s'exprime par l'une des deux formules :

$$R''\begin{matrix} \diagup Az \diagdown\!\!\diagdown \\ \diagdown Az \diagup\!\!\diagup \end{matrix} Se \qquad \text{ou} \qquad R''\begin{matrix} \diagup Az \diagdown \\ \; | \\ \diagdown Az \diagup \end{matrix} Se.$$

Les piasélénols ressemblent souvent d'une façon frappante aux quinoxalines correspondantes par la coloration des sels, la réaction avec l'acide sulfurique concentré, la solubilité et la basicité. Il est très curieux de voir ainsi des corps aussi dissemblables que le benzile, par exemple, et l'anhydride sélénieux fournir des réactions parallèles. Du reste, M. Paal avait déjà montré (*D. ch. G.*, t. **18**, p. 2255; *Bull.*, t. **46**, p. 571) que l'atome du soufre peut, dans certains anneaux, se substituer au groupe =CH-CH= sans modifier beaucoup les propriétés du composé.

Méthylpiasélénol $C^7H^6Az^2Se$. — A une solution aqueuse de crésylène-diamine, on ajoute une quantité équivalente d'anhydride ou d'acide sélénieux; la réaction se fait spontanément, il se dépose un corps peu soluble et la masse s'échauffe sensiblement. On termine la réaction en chauffant vers 80°, acidulant faiblement par l'acide chlorhydrique et agitant avec de l'éther qui se charge du nouveau produit, tandis que l'excès de chlorhydrate de crésylène-diamine reste dans la liqueur aqueuse. On obtient

le piasélénol par évaporation de la solution éthérée et on fait recristalliser une ou deux fois dans l'alcool étendu.

La réaction entre l'acide sélénieux et la diamine est extrêmement sensible, même sur quelques milligrammes de matière (formation d'un précipité, odeur particulière, coloration verte par l'acide iodhydrique ioduré).

Le méthylpiasélénol constitue de longues aiguilles incolores, fusibles à 72-73°, bouillant vers 267°; leur odeur est faible à froid, tandis qu'à chaud elle est assez forte et semblable à celle des quinoxalines. Le corps est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther. L'analyse s'accorde avec la formule donnée.

Le méthylpiasélénol se combine aux acides pour donner des sels jaunes, que l'eau décompose en régénérant la base peu soluble et l'acide qui reste dissous. Le chlorhydrate et le chloroplatinate sont très peu solubles dans un excès d'acide chlorhydrique. Le second de ces deux sels forme de longues aiguilles orangées, répondant à la formule $(C^7H^6Az^2Se)^2H^2PtCl^6$.

Le méthylpiasélénol, comme les quinoxalines, résiste même à chaud aux oxydants, mais il est aisément attaqué par les réducteurs (chlorure stanneux et acide chlorhydrique, étain et acide chlorhydrique) avec formation de diamidotoluène et de sélénium ou d'acide sélénhydrique.

Le brome, ajouté à une solution chlorhydrique de méthylpiasélénol, fournit un perbromure jaune peu soluble, qui se détruit à l'air ou au contact de l'eau chaude en donnant un produit blanc. De même, par l'acide iodhydrique ioduré, on a un periodure vert peu soluble, décomposable par une ébullition prolongée avec l'eau; on peut obtenir ce corps en paillettes jaunes par recristallisation dans une solution d'iodure de potassium.

Le méthylpiasélénol ne réagit ni sur l'acide azoteux, ni sur l'anhydride acétique; c'est donc une diamine ditertiaire.

Il possède des propriétés assez vénéneuses, car il tue en quelques heures un petit chien à la dose de $0^{gr},4$.

Iodométhylate de méthylpiasélénol. — Le méthylpiasélénol, chauffé en tube scellé à 100° avec de l'iodure de méthyle, fournit une substance résineuse et un corps brun-noirâtre à éclat métallique, peu soluble, probablement identique avec celui dont on va parler. On obtient des résultats plus nets en ajoutant une quantité équivalente d'anhydride sélénieux à une solution concentrée de méthylcrésylène-diamine $C^7H^6.AzH^2.AzHCH^3$. La liqueur se colore en orange vif; il se fait sans doute la base $C^7H^6Az^2Se.CH^3OH$.

Par l'addition d'acides, on obtient des sels jaunes assez solubles, à l'exception du chloroplatinate et de l'iodhydrate ioduré. Ce dernier s'obtient par l'addition d'acide iodhydrique à la base en solution aqueuse; ce sont des cristaux bruns ou bleu d'acier, pouvant recristalliser dans l'iodure de potassium; leur teneur en iode s'accorde avec la formule $C^7H^6Az^2SeCH^3I^3$, HI.

Naphtopiasélénol $C^{10}H^6Az^2Se$. — On dissout dans l'eau chaude, additionnée d'un peu d'acétate de sodium, le sulfate d'α-β-naphtylène-diamine; par l'introduction d'acide sélénieux, la liqueur se prend en une masse d'aiguilles brunâtres, fusibles à 128-129°, possédant du reste la même solubilité et les mêmes propriétés vis-à-vis des réactifs que la combinaison toluénique correspondante. Par l'acide nitrique, en présence de l'acide sulfurique, on obtient un produit nitré jaune. L. BV.

Sur quelques dérivés du Pr-1n-méthylindol; H.-G. COLMAN (*Chem. Soc.* t. **58**, p. 1). — L'auteur a étudié les produits intermédiaires qui se forment quand on transforme, d'après la méthode de Fischer et Hess, le méthylindol en méthylpseudo-isatine. Le procédé consiste à traiter d'abord le méthylindol par l'hypobromite ou l'hypochlorite de sodium; il se forme un précipité blanc qui, bouilli avec de la potasse alcoolique, donne de la méthylpseudo-isatine.

L'auteur montre que le composé blanc, qui résulte de l'action de l'hypobromite de sodium, est le dibromométhyloxindol $C^6H^4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr^2}{Az(CH^3)}}{>}CO$; il fournit une hydrazone identique à celle que donne la méthylpseudo-isatine, qui a certainement la formule :

$$C^6H^4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(Az.AzHC^6H^5)}{Az(CH^3)}}{>}CO.$$

Le dibromométhyloxindol, chauffé rapidement, fond à 204° en se décomposant; il est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine; très peu dans le pétrole léger, et pas du tout dans l'eau froide. Son hydrazone fond à 144-145°.

Quand on remplace l'hypobromite de sodium par l'hypochlorite, on obtient le *dichlorométhyloxindol;* il fond à 145-147°, et réagit de la même manière que le dérivé bromé; comme lui, il se transforme en méthylpseudo-isatine $C^6H^4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{Az(CH^3)}}{>}CO$; l'auteur a préparé l'oxime de ce composé soit au moyen de l'hydroxylamine, soit au moyen de l'acide nitreux; c'est un solide blanc facilement soluble dans l'éther, et qui fond à 180-183°.

La réduction ménagée du *dibromométhyloxindol* en solution acide donne le *monobromométhyloxindol* fusible à 132-134° ; il est assez facilement soluble dans l'eau chaude, et très peu dans l'eau froide. Il n'est pas altéré par ébullition avec la potasse caustique.

La réduction plus avancée fournit le *méthyloxindol* qu'on obtient par cristallisation dans l'eau sous forme de belles aiguilles longues de 4 à 5 centimètres; il fond à 86-88°; il n'est pas altéré par ébullition avec la potasse.

Enfin, l'auteur a obtenu le méthyldioxindol par réduction de la méthylpseudo-isatine $C^6H^4 < \begin{matrix} CHOH \\ Az(CH^3) \end{matrix} > CO$.

Le meilleur procédé consiste à faire bouillir le dibromométhyloxindol avec de l'eau pendant trois à quatre heures ; il se forme de la méthylpseudo-isatine et de l'acide bromhydrique ; on ajoute alors du zinc et on fait bouillir de nouveau, jusqu'à ce que la solution soit incolore; s'il est nécessaire, on ajoute un peu d'acide, on épuise alors par l'éther.

Le méthyldioxindol ainsi obtenu fond à 149-151° et se décompose à une température un peu plus élevée. A. C.

Action de l'éthylènediamine sur l'acide succinique; A.-T. MASON (*Chem. Soc.*, t. **28**, p. 10). — En chauffant l'éthylènediamine et l'acide succinique dans la proportion de deux molécules d'acide pour une d'éthylènediamine, l'auteur a obtenu un composé fusible à 250-251°, distillant sans décomposition à 395°, c'est l'*éthylènedisuccinimide*

$$\begin{matrix} CH^2\text{-}CO \\ | \\ CH^2\text{-}CO \end{matrix} > Az\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}Az < \begin{matrix} CO\text{-}CH^2 \\ | \\ CO\text{-}CH^2 \end{matrix}.$$

L'ébullition avec la baryte ou la chaux la transforme en un sel de l'acide *éthylènedisuccinamique* $\begin{matrix} CH^2\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH \\ | \\ CH^2\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH \end{matrix}$, qui fond à 184-185° et se dissout assez bien dans l'alcool bouillant, mais est insoluble dans l'alcool froid, l'éther, la benzine, l'acétone. Il ne fournit pas d'oxime. Le sel d'argent s'obtient en traitant la solution neutre de l'acide dans l'ammoniaque par le nitrate d'argent ; c'est un volumineux précipité, insoluble dans les dissolvants usuels, facilement soluble dans l'ammoniaque.

Le *sel de calcium* $C^{10}H^{14}Az^2O^6Ca + 3H^2O$, s'obtient comme le sel de baryum, par l'action de l'hydrate de chaux sur l'éthylènedisuccinimide. A. C.

Sur la berbérine; W.-H. PERKIN junior (*Chem. Soc.*, t. **55**, p. 63). — L'auteur a d'abord vérifié la formule de la berbérine, et trouvé qu'elle est bien représentée par la formule $C^{20}H^{17}AzO^{4}$ indiquée en 1861 par Perrins. Les sels analysés sont le nitrate $C^{20}H^{17}AzO^{4}.AzO^{3}H$, l'iodhydrate $C^{20}H^{17}AzO^{4}HI$, le chloroplatinate $[C^{20}H^{17}AzO^{4}]^{2}H^{2}PtCl^{6}$.

Cristallisée dans l'eau et séchée à l'air, la berbérine donne un hydrate à 5,5 molécules d'eau ; séchée à 100°, elle ne retient plus que 2,5 $H^{2}O$.

Le chlorhydrate de berbérine $C^{20}H^{17}AzO^{4}HCl + 2H^{2}O$ cristallise en magnifiques aiguilles jaunes, qui retiennent deux molécules d'eau de cristallisation, mais on ne peut la dessécher à 100° sans l'altérer partiellement.

Oxydation de la berbérine par le permanganate de potassium. — L'oxydation de la berbérine en solution neutre par le permanganate de potassium fournit de l'acide hémipinique identique avec celui qui a été obtenu en partant de la narcotine. Cet acide a pour formule :

$$\begin{array}{ccc} & CH^{3}O & \\ CH^{3}O & \bigcirc & COOH \\ & & COOH \end{array}$$

Il ne se forme pas d'acide métahémipinique qu'on obtient par oxydation de la papavérine et qui a pour formule :

$$\begin{array}{ccc} CH^{3}O & \bigcirc & COOH \\ CH^{3}O & & COOH \end{array}$$

Il se produit dans cette oxydation une petite quantité d'acide azoté $C^{8}H^{5}AzO^{6}$, fondant à 238-242°, qui paraît être l'acide *carbocinchoméronique* ou acide *bérbéronique*. L'auteur a réussi à arrêter l'oxydation avant la formation de l'acide hémipinique, en opérant sur de petites quantités ; on obtient un mélange d'au moins trois substances nouvelles. La première de ces substances est un acide ; on le sépare par dissolution dans le carbonate de sodium, puis précipitation fractionnée par l'acide sulfurique, et enfin lavage à l'alcool méthylique bouillant. Sa formule est $C^{20}H^{17}AzO^{9}$ ou $C^{20}H^{19}AzO^{9}$; c'est cette seconde formule qui est la plus probable. Son sel de baryum a été obtenu cristallisé et répond à la formule $C^{20}H^{17}AzO^{9}Ba$.

Le résidu insoluble dans le carbonate de sodium, est séparé de la manière suivante : on dissout le produit brut, bien lavé au carbonate

de sodium et à l'eau, dans l'acide acétique bouillant ; il se dépose par refroidissement des cristaux qui sont purifiés par de nouvelles cristallisations.

Cette substance a pour formule $C^{20}H^{17}AzO^{8}$; elle fond à 236-237° ; facilement soluble à chaud dans l'acide acétique, elle se dépose par refroidissement ; elle est très peu soluble dans l'alcool éthylique et méthylique, la benzine, le toluène, le pétrole léger et l'acétone, même à l'ébullition. Quoi que insoluble dans les carbonates alcalins, elle se dissout facilement dans les alcalis caustiques et l'ammoniaque, ce qui permet la préparation d'un dérivé argentique qui a pour formule $C^{20}H^{15}AzO^{8}Ag^{2} + 4H^{2}O$. On obtient aussi un très beau sel de cuivre par le même procédé.

De la liqueur-mère acétique, on peut séparer par dilution avec de l'eau une autre substance qui a pour formule $C^{20}H^{17}AzO^{7}$, et qui fond à 150° ; son poids moléculaire a été déterminé par la méthode de Raoult ; elle est insoluble dans les alcalis.

De la solution qui a abandonné le mélange des composés précédents, on peut retirer par évaporation un autre acide $C^{20}H^{19}AzO^{9}$, qui fond 38° plus haut que le précédent, et qui paraît être isomérique avec lui.

Enfin, il y a de l'acide hémipinique $C^{10}H^{10}O^{6}$, fusible à 159-160° : il semble résulter de là que l'acide hémipinique peut se présenter sous deux modifications transformables l'une dans l'autre, fusibles la première à 159-160°, la seconde à 177-178°. L'action de l'acide iodhydrique montre que la berbérine contient seulement deux groupes OCH^{3} ; on peut les enlever par l'action de cet acide, et on obtient la *berbéroline* $C^{20}H^{13}AzO^{4}$. L'auteur a également répété les expériences de Hlasiwetz et Gilm sur la fusion de la berbérine avec la potasse, et confirme les propriétés de l'acide berbérinique $C^{8}H^{8}O^{4}$ obtenu par eux. Quand on chauffe cet acide, il perd CO^{2} et se transforme en acide homopyrocatéchique $C^{8}H^{8}O^{4} = CO^{2} + C^{7}H^{8}O^{2}$.

Il est encore impossible de rien dire sur les fonctions relatives du groupe $CO^{2}H$ et des groupes OH et CH^{3}. A. C.

Sur le dibenzamidodioxytétrol ; L. RÜGHEIMER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 114). — L'auteur a décrit récemment (*Bull.*, 3e série, t. **1**, p. 525), la formation d'un composé :

$$\begin{array}{l} C^{6}H^{5}\text{-}CO\text{-}AzH\text{-}C{=}C(OH) \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \quad\; | \\ \qquad\qquad\qquad (OH)C{=}C\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}C^{6}H^{5}, \end{array}$$

par l'action de l'éthylate de sodium sur l'hippurate d'éthyle.

L'auteur a entrepris de démontrer dans ce corps l'existence de deux oxhydryles et par suite celle des doubles liaisons. Ce corps jouit de propriétés acides; quand on le fait bouillir avec de l'eau et du carbonate de plomb, il donne un sel de plomb qui cristallise par évaporation de sa solution aqueuse. Il fournit de même un sel de calcium anhydre, peu soluble dans l'eau. Le chlorhydrate d'hydroxylamine décompose la solution de ce sel de calcium ; non pas en donnant une oxime, mais en mettant le dibenzamidodioxytétrol en liberté.

Quand on dissout le dioxytétrol dans dix fois son poids d'alcool méthylique et qu'on fait passer dans la solution un courant d'acide chlorhydrique sec, il se forme un magma cristallin, d'où l'on extrait un corps qui fond à 200° et qui prend naissance d'après l'équation :

$$C^{18}H^{14}Az^2O^4 + H^2O = C^{11}H^{10}Az^2O^3 + C^6H^5\text{-}CO^2H.$$

L'auteur donne comme constitution à ce corps l'une des deux formules :

$$AzH\left\langle\begin{array}{l}CH=C(OH)\\ \quad\;\,|\\ CO-CH\text{-}AzHCOC^6H^5\end{array}\right. \quad \text{ou} \quad Az\left\langle\!\!\left\langle\begin{array}{l}CH=\!=C(OH)\\ \qquad\quad\;|\\ C(OH)\text{-}CH\text{-}AzHCOC^6H^5\end{array}\right.\right.$$

L. BV.

Nouvelle forme d'appareil pour le dosage indirect de l'anhydride carbonique; E. SACK (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1007). — Le nouvel appareil offre, sur ses nombreux congénères, les avantages suivants : le tube desséchant est placé au centre du récipient à acide, de telle sorte que l'appareil est très stable et se pèse facilement; il n'y a pas de robinets de verre, l'appareil joint bien et se laisse facilement nettoyer. Voir la figure et les détails dans la note originale. L. B.

Recherches sur l'isoquinoléine; G. GOLDSCHMIEDT (*Mon. f. Ch.*, t. **9**, p. 675-685). — L'auteur a démontré, dans un travail antérieur (*Bull. Soc. chim.*, t. **50**, p. 426), que l'oxydation de la papavérine, dans des conditions déterminées, fournit une imide hémipinique. La papavérine étant un dérivé de l'isoquinoléine, il s'agissait de savoir si tous les dérivés de l'isoquinoléine présentent la propriété générale et caractéristique de se convertir par oxydation en dérivés de la phtalimide.

L'isoquinoléine, oxydée par le permanganate de potassium, *en*

solution neutre, à la température de 40-50°, fournit de la phtalimide fusible à 228-230°.

Le *bromure d'éthylisoquinoléine,* obtenu par l'union directe du bromure d'éthyle et de l'isoquinoléine, à la température ordinaire, constitue une masse cristalline, que l'oxydation au moyen de permanganate, *en solution neutre* et à la température ordinaire, transforme en un mélange de lamelles rhombiques fusibles à 185°, qui n'ont pas été étudiées, et d'éthylphtalimide, aiguilles blanches fusibles à 87-88°.

Le *chlorure de benzyle-quinoléine* cristallise difficilement en grands prismes; oxydé par le permanganate *en solution neutre* et à la température de 60°, il donne de la benzylphtalimide, fusible à 115-116°.

Le *bromure de phénacyle-phtalimide* se présente en grands prismes blancs, qui se ramollissent à 195° et fondent à 205°; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et dans la benzine. Oxydé par le permanganate *en solution neutre* et à la température de + 5°, il se transforme en phénacylphtalimide.

Ce bromure peut être transformé par double décomposition en nitrate $C^{17}H^{14}AzO.AzO^3$, sel déjà décrit par Bamberger. Ce nitrate jouit, d'après les recherches d'Exner de propriétés extrêmement toxiques lorsqu'on l'emploie en injections intra-veineuses ou en injections sous-cutanées; à des doses très faibles, il provoque la mort avec paralysie des membres et arrêt des mouvements respiratoires. AD. F.

Sur la glyoxalbutyline et la glyoxalisobutyline; J. RIEGER (*Mon. f. Ch.*, t. **9**, p. 603-613). — *Glyoxalbutyline.* — Un mélange de glyoxal brut et d'aldéhyde butylique normale en solution aqueuse est saturée par le gaz ammoniac; on ajoute ensuite de la chaux et on évapore le tout au bain-marie; on reprend le résidu de cette évaporation par l'alcool, qui laisse insolubles les sels organiques de chaux provenant des acides contenus dans le glyoxal brut; on distille enfin la solution alcoolique.

La glyoxalbutyline bout à 266-268° sous une pression de 738 millimètres; c'est un liquide sirupeux, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, assez soluble dans l'eau, et hygroscopique à un haut degré.

L'*oxalate* $(C^6H^{10}Az^2)^2C^2H^2O^4 + 2H^2O$ cristallise dans l'eau en lamelles ou en aiguilles rhombiques, fusibles à 159-161°, très solubles dans l'eau froide et dans l'alcool bouillant. Sa solution

alcoolique l'abandonne amorphe et anhydre ; à cet état, il se sublime partiellement vers 170° et fond en se décomposant à 190-195°.

Le *chloroplatinate* $(C^6H^{10}Az^2.HCl)^2PtCl^4$ se présente en prismes obliques, orangés, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

L'*oxalmétylbutyline* $C^6H^9(CH^3)Az^2$ s'obtient en chauffant à l'ébullition un mélange de glyoxalbutyline, d'alcool méthylique et d'iodure de méthyle, traitant par la potasse solide le produit ainsi obtenu, et soumettant enfin le tout à la distillation fractionnée : c'est un liquide incolore, épais, très soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, et bouillant à 214-216° sous 722 millimètres de pression ; sa densité à 19°,8 est de 0,985. Son *chloroplatinate* cristallise en prismes rhombiques, orangés, ayant pour composition $[C^6H^9(CH^3)Az^2.HCl]^2PtCl^4$.

L'*oxal-éthyl-butyline* $C^6H^9(C^2H^5)Az^2$ s'obtient comme la base précédente ; elle bout à 218-222° sous 736 millimètres et a une densité de 0,9593 à 16°,5. Son *chloroplatinate* $[C^6H^9(C^2H^5)Az^2.HCl]^2PlCl^4$ est un précipité orangé, amorphe.

L'*oxal-propyl-butyline* $C^6H^9(C^3H^7)Az^2$ bout à 226-228° sous 726 millimètres. Sa densité est 0,9393 à 18°,9. Son *chloroplatinate* $[C^6H^9(C^3H^7)Az^2.HCl]^2PtCl^4$ est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'*oxal-isobutyl-butyline* $C^6H^9(C^4H^9)Az^2$ bout à 231-233° sous 736 millimètres ; sa densité est 0,9403 à 13°,4. Son *choroplatinate* est insoluble dans l'eau, et cristallise dans l'alcool en aiguilles orangées, ayant pour composition $[C^6H^9(C^4H^9)Az^2.HCl]^2PtCl^4$.

L'*oxal-butyl-butyline* $C^6H^9(C^4H^9)Az^2$ bout à 242-245° sous 728 millimètres; sa densité est 0,9379 à 18°,9. Ce *chlorozincate* répond à la formule $[C^6H^9(C^4H^9)Az^2.HCl]^2ZnCl^2$. Le *chlorocadmiate* $[C^6H^9(C^4H^9)Az^2.HCl]^2CdCl^2$ cristallise dans l'alcool en fines aiguilles blanches et soyeuses ; le *chloroplatinate* $[C^6H^9(C^4H^9)Az^2.HCl]^2PtCl^4$ se présente en aiguilles rhombiques orangées. Oxydée par le peroxyde d'hydrogène, l'oxal-butyl-butyline se convertit en *butyloxamide* $C^2O^2Az^2H^3C^4H^9$, aiguilles blanches et soyeuses, solubles dans l'eau bouillante, sublimables vers 130° et fusibles à 197-198°.

L'*oxal-isoamyl-butyline* $C^6H^9(C^5H^{11})Az^2$ bout à 250-252° sous 724 millimètres ; sa densité à 18°,9 est de 0,9197. Son *chloroplatinate* $[C^6H^9(C^5H^{11})Az^2.HCl]^2PtCl^4$ cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles rhombiques orangées.

Glyoxal-isobutyline. — On la prépare en suivant le même pro-

cédé que pour son isomère. C'est un corps blanc, cristallin, fusible à 125-126°, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, le chloroforme, et distillant entre 250 et 260°.

Le *chlorhydrate* $C^6H^{10}Az^2.HCl$ cristallise en fines aiguilles déliquescentes, fusibles à 105°.

Le *bromhydrate* $C^6H^{10}Az^2.HBr$ se présente en fines aiguilles fusibles à 222°.

L'*oxalate* $C^6H^{10}Az^2.C^2H^2O^4$ fond à 194-195°; il forme de longues aiguilles, peu solubles dans l'alcool.

L'*oxal-méthyl-isobutyline* $C^6H^9(CH^3)Az^2$ est un liquide incolore, épais, bouillant à 205-206°; sa densité à 16°,6 est 0,9576. Son *chloroplatinate* $[C^6H^9(CH^3)Az^2.HCl]^2PtCl^4$ forme des lamelles orangées rhombiques; l'*iodométhylate* $[C^6H^9(CH^3)Az^2]CH^3I$ cristallise en prismes incolores, fusibles à 245-246°.

L'*oxal-propyl-isobutyline* $C^6H^9(C^3H^7)Az^2$ bout à 225-227°; sa densité est 0,9299 à 20°,1. Le *chloroplatinate*

$$[C^6H^9(C^3H^7)Az^2.HCl]^2PtCl^4,$$

forme de fines aiguilles orangées.

L'*oxal-isoamyl-isobutyline* $C^6H^9(C^5H^{11})Az^2$ bout à 246-248° sous 738 millimètres; sa densité est 0,9281 à 17°,3. Le *chloroplatinate* $[C^6H^9(C^5H^{11})Az^2.HCl]^2PtCl^4$ cristallise en aiguilles orangées, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'eau.

AD. F.

Sur la méthysticine; C. POMERANZ. (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 863.) — La méthysticine ou cawaïne, isolée pour la première fois par Cuzent de l'extrait alcoolique du macropiper methysticum (kawa-kawa), cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 131°, très solubles dans l'alcool bouillant, la benzine, le chloroforme, peu soluble dans l'eau chaude, l'éther, l'éther de pétrole.

Cette substance ne contient pas d'azote. Par fusion avec la potasse, elle donne de l'acide protocatéchique. L'ébullition prolongée avec la potasse à 10 0/0 la transforme en un acide cristallisable, fusible avec décomposition à 180°, et que le permanganate de potassium en solution alcaline convertit en acide pipéronylique.

AD. F.

Le Gérant : G. MASSON

Paris. — Société d'imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 35.11.89.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 26 JUILLET 1889.

Présidence de M. FRIEDEL.

Sont nommés membres non résidants :

M. DEMOUSSY, répétiteur à l'École d'agriculture de Grignon.
M. FLEURENT, répétiteur à l'École d'agriculture de Grignon.

M. MOURGUES rappelle, au nom de M. GAUTIER et au sien, une communication antérieure sur les alcaloïdes de l'huile de foie de morue; il décrit deux nouvelles bases : l'asseline et la morrhuine, ainsi qu'un corps très particulier, l'acide morrhuique, corps à la fois acide et base. Ce corps décompose les carbonates et donne un chloro-platinate et des sels cristallisés; il appartient à la série pyridique.

M. MOURGUES a extrait du maqui (*Aristotelia maqui*) plusieurs matières colorantes amorphes dans la constitution desquelles le fer semble entrer. L'auteur continue ses recherches.

MM. AUGER et BÉHAL ont obtenu par l'action du chlorure de malonyle sur le zinc méthyle, de l'acétyl-acétone caractérisée par son sel de cuivre soluble dans le chloroforme. Avec le chlorure de malonyle, la benzine et le chlorure d'aluminium, ils ont obtenu du dibenzoylméthane.

De même, le chlorure d'éthymalonyle leur a donné avec la benzine du dibenzoylpropane; ils ont obtenu en même temps, dans cette réaction, un acide donnant des sels rouges, dont ils poursuivent l'étude. Le métaxylène leur a donné du dixylolylpropane.

M. BOUTZOUREANO a employé la méthode d'Atkinson perfectionnée par Wurtz pour la préparation du glycol. Il a remarqué que, pour avoir un bon rendement, il fallait éviter d'introduire beaucoup d'eau. Au lieu de saponifier l'acétine du glycol par une solution

bouillante de baryte, il emploie simplement la baryte cristallisée qu'il ajoute à l'acétine chauffée vers 125°. L'auteur obtient ainsi en glycol le cinquième du poids du bromure d'éthylène employé.

M. Le Bel rappelle que Henninger préparait le glycol, par la méthode au carbonate de soude, dans des appareils en fonte qui supportent les soubresauts ; il obtenait ainsi 50 0/0 du rendement théorique.

M. Maquenne, en essayant de reproduire le fucusol décrit par Stenhouse en 1850 et considéré par cet auteur comme un isomère du furfurol, a obtenu un mélange de furfurol bouillant à 165-163° et d'un produit supérieur, moins abondant, passant à 185-187° qui paraît être le méthylfurfurol $C^4H^3O(CH^3)$. L'auteur se propose de poursuivre l'étude de ce dernier composé.

M. Meillère présente un résumé de ses recherches sur l'analyse immédiate des vératrines du commerce. La vératrine officinale serait un mélange de vératrine proprement dite ou vératrine α fusible à 205°, cristallisable dans l'alcool anhydre sous forme d'alcoolate défini, et de vératrine β ou asagréine, alcaloïde à sels cristallisables. Ces deux bases ont pour noyau commun la vérine base à sulfate cristallisé.

L'auteur présente les dérivés acétylé et benzoylé cristallisés, ainsi qu'une combinaison de vératrine et de paraldéhyde.

M. Le Bel a entrepris l'étude des cristaux des chloroplatinates de toute la série des ammoniaques composées, dans le but de connaître l'influence exercée par la composition du corps sur la forme cristalline (1). On sait que le chloroplatinate d'ammonium est isomorphe avec celui de potassium, qui est régulier, et que cette régularité se poursuit sur trois sels voisins, à savoir : M^3, M^4 et E^4; l'auteur a ajouté à la suite des sels octaédriques : ME^3, EM^3 et M^3P. Les sels PE^3 et EPM^2 sortent de la forme cubique, mais n'ont pas encore été étudiés. Une série très remarquable est formée par les trois sels MP^2, EP^2 et EPM, assez dissemblables cristallographiquement, mais présentant ce singulier caractère d'avoir des axes optiques presque confondus. Enfin, les sels P^2 et P^3 ont des axes presque perpendiculaires. Les formes de tous les cristaux paraissent dériver d'une pyramide à base équilatérale sur les sommets de laquelle seraient fixés les quatre hydrogènes de l'ammonium. Ce-

(1) Pour simplifier, on désignera le chloroplatinate par la première lettre de chaque radical. Ainsi le sel de méthyldipropylamine sera MP^2.

pendant au moins une autre forme est possible, d'après la méthode de groupement de M. GAUDIN; il est donc à prévoir que de même que les premiers sels sortent de la forme cubique, d'autres, contenant des radicaux très grands, sortent de la seconde forme fondamentale. On ne peut jusqu'à présent indiquer ces résultats que comme le résumé d'observations empyriques.

M. PATEIN, au cours de recherches faites en collaboration avec M. le Dr Plicque sur la composition des tumeurs, a vu que certains liquides contiennent une albumine présentant tous les caractères de la sérine, mais en différant par ce point capital qu'elle se dissout sous l'influence de traces d'acide acétique. La recherche et le dosage de cette substance doivent se faire par la coagulation à l'ébullition en présence d'acide azotique.

M. PADÉ a reconnu que l'évaluation du bicarbonate de soude dans le lait s'obtient en dosant l'alcalinité des cendres solubles du lait et l'acide phosphorique qu'elles contiennent, étant donné que les cendres solubles du lait ne contiennent que des traces d'acide phosphorique et d'alcalis.

M. FRIEDEL présente une note de M. A. de Schulten sur les essais de production des phosphates et arséniates chlorés de zinc, ainsi qu'un Mémoire de M. A. Rommier sur la possibilité de communiquer le bouquet d'un vin de qualité à un vin commun en changeant la levure qui le fait fermenter.

La Société reçoit de M. Tommasi la première année de son *Annuaire de la chimie industrielle et de l'électrochimie.*

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 141. — Note sur la préparation de l'azote à froid, au moyen de l'air atmosphérique; par M. BERTHELOT.

J'emploie depuis plus de vingt ans pour préparer l'azote pur à froid un appareil bien connu de toutes les personnes qui ont suivi mes cours du Collège de France ou fréquenté mon laboratoire, et qui a été décrit sommairement dans le présent recueil (2) t. **22**, p. 314 : il utilise la réaction classique du cuivre en présence de l'ammoniaque pour absorber rapidement l'oxygène. L'azote reste, et on le déplace au moyen d'une eau privée complètement d'oxygène par la même réaction.

Mais l'azote ainsi obtenu doit être purifié de l'ammoniaque et de traces d'azotite que son mode de préparation risque d'y introduire; ce qui se fait au moyen de la potasse et de l'acide sulfurique employés chacun d'abord à l'état étendu, puis à l'état pur, c'est-à-dire solide par la potasse, ou mieux par la chaux sodée liquide, pour l'acide sulfurique imbibé sur de la pierre ponce. Mais, et c'est là le point sur lequel j'ai eu l'occasion de relever quelque confusions faites par les opérateurs, l'ordre relatif des réactifs purificateurs n'est pas indifférent. On doit placer d'abord la potasse sur le trajet du gaz, puis l'acide sulfurique et non l'acide sulfurique d'abord, puis la potasse.

L'ordre relatif est en effet déterminé par les propriétés de l'acide azoteux; s'il traverse d'abord l'acide sulfurique étendu, il s'y change en partie en acide azotique et bioxyde d'azote, lequel subsiste dans une atmosphère exempte d'oxygène et traverse ensuite la potasse sans être absorbé. Il convient donc de débarrasser d'abord le gaz de toute trace d'acide azoteux par la potasse, puis de faire agir l'acide sulfurique, qui élimine alors entièrement l'ammoniaque. En opérant dans un ordre inverse, on laisse dans l'azote des traces de bioxyde, traces à peu près insensibles d'ailleurs et presque toujours négligeables, mais qui pourraient devenir nuisibles dans des expériences très délicates. J'ajouterai que j'ai coutume de placer après les flacons liquides un dernier vase laveur contenant du protochlorure de chrome pour éliminer les dernières traces d'oxygène. Ces détails paraîtront peut-être minutieux : j'ai coutume de les signaler dans mes cours; mais quelques personnes ont pensé qu'il pouvait être utile de les faire connaître dans le présent Recueil.

N° 142. — Recherches thermiques sur les camphres nitrés isomériques et sur le camphre cyané; par MM. BERTHELOT et P. PETIT.

L'étude du camphre et de ses fonctions multiples a de tout temps préoccupé les chimistes. L'un de nous, en même temps qu'il en réalisait la synthèse au moyen du camphre, et qu'il en définissait la fonction aldéhydique, a montré que le camphre était le type d'une classe spéciale d'aldéhydes, caractérisés par la propriété de fixer, soit les éléments de l'eau en se changeant en acides, soit une dose d'oxygène triple de celle des aldéhydes ordinaires, en donnant naissance à des acides bibasiques, à aptitudes spéciales; et il a établi, par la découverte des actions réductrices de l'acide iodhydrique, ainsi que par celle des combinaisons

directes du potassium avec les carbures d'hydrogène, tels que le cymène, etc., la double relation du camphre et de la série camphénique d'une part avec le groupe diamylénique dérivé de la série grasse ; et, d'autre part, avec le groupe cyménique, dérivé de la série aromatique. La série camphénique forme le passage entre la série grasse et la série aromatique, et ses formules rationnelles peuvent être rattachées à volonté à celles des noyaux de l'une et de l'autre séries, suivant les analogies que l'on veut manifester.

Ces doubles relations et le caractère propre des dérivés camphéniques se retrouvent dans les nombreux composés découverts dans les dernières années par les travaux remarquables de MM. Haller et Cazeneuve. Il nous a semblé qu'il était intéressant d'en rechercher la signification thermochimique, spécialement en ce qui touche les composés nitrés isomériques dont la fonction se rattache d'un côté aux éthers nitriques, à la série grasse proprement dite ; et, de l'autre, aux phénols nitrés de la série aromatique ; ce point va être éclairci. Quant au camphre cyané et à ses dérivés, leur histoire forme aujourd'hui tout un chapitre de la chimie organique ; nous nous bornerons à l'étude de sa chaleur de formation et à sa réaction sur les alcalis.

I. *Camphres nitrés* $C^{20}H^{15}AzO^6$. — Il existe plusieurs isomères de cette formule, constitués en vertu d'une même équation génératrice

$$C^{20}H^{16}O^2 + AzO^6H - H^2O^2;$$

deux surtout ont été étudiés d'une manière approfondie par M. Cazeneuve, qui attribue à l'un d'eux la fonction phénolique ; ce corps pourrait aussi être rapproché du nitréthane et des dérivés nitrés de la série grasse. Tous deux possèdent d'ailleurs les propriétés acides. M. Cazeneuve a eu l'obligeance de mettre 12 à 15 grammes de chacun de ces corps à notre disposition ; nous lui en exprimons toute notre reconnaissance. Nous en avons déterminé la chaleur de combustion, la chaleur de formation, la chaleur dégagée par la réaction des alcalis et diverses autres propriétés.

Commençons par le *camphre nitré* dit α.

Chaleur de combustion : pour 1 molécule (197^{gr}) $1370^{cal},5$ à volume constant : $1371^{cal},4$ à pression constante

Chaleur de formation : cal

C^{20} (diamant) $+ H^{15} + Az + O^6 = C^{20}H^{15}AzO^6$ .... +89,1

Formation par le camphre :

$C^{20}H^{16}O^2 + AzO^6H$ liquide $= C^{20}H^{15}AzO^6$ solide $+ H^2O^2$ liquide.. + 7,3

Ce nombre est précisément de l'ordre de grandeur de la chaleur

de formation des éthers nitriques, soit $+6^{cal},2$ pour l'éther nitrique ordinaire, $+4^{3},7\times 3$ pour la nitroglycérine, etc. Il fait prévoir l'aptitude explosive dans le composé. En fait, nous avons trouvé que le camphre nitré α projeté en gouttelettes fines dans le fond d'un tube de verre chauffé au rouge préalablement, détone aussitôt. Sa vapeur surchauffée détone également.

Le camphre nitré α, broyé avec une solution de soude étendue, se dissout intégralement; mais il nous a fallu une dose d'alcali supérieure à un équivalent pour arriver à ce résultat. La chaleur dégagée a été trouvée égale à $+7^{cal},46$ à 23°. Ce chiffre obtenu avec le corps cristallisé peut être décomposé en deux parties, savoir la chaleur de dissolution dans l'eau pure : $-D$, et la chaleur de neutralisation proprement dite $+N$: $+7^{cal},46 = N - D$. Mais il n'a pas été possible d'obtenir séparément l'une ou l'autre de ces valeurs à cause de la solubilité excessivement faible du camphre nitré α dans l'eau pure.

Venons au second isomère, dit *nitrocamphre phénol*. Ce corps est un hydrate $C^{20}H^{15}AzO^{6},H^{2}O^{2}$, qui perd son eau sur l'acide sulfurique, à la température ordinaire.

Chaleur de combustion de l'hydrate pour une molécule (215^{gr}) : $1332^{cal},8$ à volume constant; $1334^{cal},3$ à pression constante

Chaleur de formation :

C^{20} (diamant) $+ H^{17} + Az + O^{8} = C^{20}H^{17}AzO^{8}$ solide..... $+195^{cal},2$

Chaleur de dissolution de l'hydrate et du corps anhydre, séparément, dans 100 parties d'eau distillée à 22°

	cal
Pour une molécule d'hydrate..................................	$-2,76$
Pour une molécule anhydre..................................	$-1,80$

Par suite :

$C^{20}H^{15}AzO^{6} + H^{2}O^{2}$ liquide $= C^{20}H^{15}AzO^{6},H^{2}O^{2}$ dégage...... $+0^{cal},96$

on en déduit :

	cal
Chaleur de combustion de cet isomère anhydre (197^{gr}), à v. c.	1333,8
— — — à p. c..	1335,3

Chaleur de formation :

C^{20} (diamant) $+ H^{15} + Az + O^{6} = C^{20}H^{15}AzO^{6}$ .... $+125,2$

Formation par le camphre :

$C^{20}H^{16}O^{2}$ sol. $+ AzO^{6}$ liq. $= C^{20}H^{15}AzO^{6}$ sol. $+ H^{2}O^{2}$ liq.... $+43,4$

Ce dernier nombre est fort supérieur à la chaleur de formation de l'autre isomère, et il se rapproche au contraire de la chaleur de formation des dérivés nitrés aromatiques, laquelle est voisine de 36 à 38 calories.

Il existe donc entre les deux camphres nitrés isomères la même différence qu'entre un corps nitré et un éther nitrique ou corps de fonction analogue, ce qui confirme les rapprochements proposés par M. Cazeneuve.

Il en résulte encore que le camphre nitré phénol doit être moins explosif que son isomère. C'est, en effet, ce qui se vérifie. Projeté en gouttelettes dans un tube chauffé au rouge, il se détruit en se carbonisant, mais sans détoner. De même pour sa vapeur surchauffée.

Si à une solution du camphre phénol nitré, on ajoute une solution alcaline (soude) étendue, à dose exactement équivalente, il se dégage par molécule: $+12^{cal},7$, chiffre comparable à la chaleur de formation des acétates, benzoates, etc. En outre, l'addition d'un excès d'alcali ne donne pas lieu à un nouveau dégagement de chaleur. Le camphre phénol nitré se comporte donc, sous ce rapport, comme le trinitro-phénol; c'est un acide bien caractérisé.

II. *Camphre cyané* $C^{20}H^{15}CyO^2$. — Ce corps nous a été obligeamment donné par M. Haller.

Chaleur de combustion pour une molécule : $1494^{Cal},8$ à pression constante, $1496^{cal},3$ à volume constant. Formation depuis les éléments :

$$C^{22}\,(\text{diamant}) + H^{15} + Az + O^2 = C^{22}H^{15}AzO^2 \text{ solide} \ldots\ldots\ldots \quad +58^{cal},5$$

Ce corps, traité par une solution étendue de soude à équivalents égaux, ne se dissout qu'incomplètement. Mais un excès (2,5 NaO) le dissout entièrement à 23°, avec absorption de $-1^{cal},24$. Le phénomène thermique est la différence entre la dissolution et la neutralisation N — D; mais on peut en induire que N doit être peu considérable.

N° 143. — Chaleur de combinaison du fluor avec l'hydrogène (note préliminaire); par **MM. BERTHELOT** et **MOISSAN.**

La chaleur de combinaison du fluor avec l'hydrogène est l'une des données fondamentales de la chimie; elle permet de déduire des données actuellement connues la chaleur de formation des autres composés fluorés. Nous avons réussi à la mesurer, en surmontant de très grandes difficultés expérimentales. Nous nous bornons à donner aujourd'hui le chiffre obtenu dans ces expériences :

$$H + F \text{ gaz} = HF \text{ gaz} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +37^{cal},6$$
$$H + F \text{ eau} = HF \text{ dissous} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +49,4$$

Nous en exposerons prochainement le détail et nous montrerons comment ces nombres expliquent la supériorité chimique du fluor sur tous les autres éléments ; la décomposition immédiate par cet élément de l'acide chlorhydrique et des chlorures, même dissous, avec mise en liberté de chlore ; celle de l'eau, avec production d'oxygène et même d'ozone, l'impossibilité de déplacer directement le fluor par le chlore ou par l'oxygène, enfin comment ils rendent compte des échecs éprouvés jusqu'ici par tous ceux qui ont essayé d'isoler le fluor par des procédés purement chimiques.

N° 144. — Recherches nouvelles sur la fixation de l'azote par la terre végétale. Influence de l'électricité ; par M. BERTHELOT.

J'ai poursuivi cette année, dès que la saison favorable à la végétation l'a permis, mes expériences sur la fixation de l'azote par la terre, en m'efforçant d'en définir de plus en plus exactement les circonstances. J'ai étudié surtout l'influence de l'électricité sur cette fixation, tant en présence qu'en l'absence des végétaux supérieurs.

Rappelons d'abord que, sous l'influence des fortes tensions électriques et indépendamment de l'étincelle, la plupart des composés organiques absorbent l'azote libre dès la température ordinaire (1). Cette fixation a lieu notamment avec la cellulose et les hydrates de carbone, même sous l'influence d'un potentiel fixe et de faibles tensions. Mais, tandis qu'elle est rapide et énergique sous l'influence des grands potentiels, elle exige au contraire plusieurs mois pour accumuler de faibles doses d'azote sur le papier et sur la dextrine, lorsqu'on opère avec des potentiels peu élevés, comparables à ceux de l'électricité atmosphérique normale. Il n'est pas facile d'imiter les actions de ce genre et de reproduire les conditions exactes où elles sont susceptibles de s'exercer dans la nature, sur la terre, sur les microbes qui la peuplent et sur les végétaux qui s'élèvent à sa surface. Les conditions auxquelles je me suis arrêté dans les essais actuels ont consisté à placer la terre seule et la terre avec la plante dans un champ électrique, en maintenant une différence de potentiel constante entre la terre d'une part et la surface extérieure du champ électrique, limitée par des feuilles métalliques, étain et toile de fils de cuivre.

On a opéré sur deux terres différentes, l'une à peu près saturée d'azote ($1^{gr},702$ par kilogramme) ; l'autre plus pauvre ($1^{gr},218$ par

(1) Voir le résumé de mes expériences dans l'*Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 383.

kilogramme). On a pris soin de les extraire dans des points du terrain qui n'étaient pas recouverts par une végétation artificielle et intensive, en écartant la couche superficielle, riche en débris organiques, jusqu'à une épaisseur de 2 à 3 centimètres. La préparation de ces terres a eu lieu conformément aux indications décrites dans mes précédents Mémoires (1).

Ces terres ont été disposées dans des conditions différentes, savoir: dans des pots de 282 centimètres carrés de section, en couche épaisse, sous un poids de 2 à 3 kilogrammes (c'est la vraie condition favorable); et dans des assiettes, en couche mince, condition où l'azote ne se fixe guère. Ces vases ont été placés tantôt à l'air libre circulant librement (sous abri); tantôt sous de grandes cloches de 50 litres environ (2), hermétiquement closes, bien éclairées, mais protégées contre l'action directe du soleil. On arrosait les assiettes tous les jours, ce qui ne les prémunissait pas d'ailleurs contre les effets d'une dessiccation rapide. Dans les assiettes et pots remplis de terre et soumis à l'influence électrique, la distance entre la terre et la plaque métallique supérieure, distance qui règle le potentiel, était de 3 à 4 centimètres. Mais dans les pots où se développaient des plantes, ce potentiel, généralement plus faible, était déterminé par des dispositions plus compliquées.

Dans les expériences faites sur la terre exposée à l'air en couche mince et soumise à des alternatives de dessiccation, il n'y a point en général fixation d'azote, ainsi qu'il résulte des nombreux essais que j'ai faits sur ce point. Ceci résulte sans doute de l'oxydation excessive à laquelle cette terre est soumise et dont j'ai déjà signalé les effets nuisibles.

I. — *Terre non saturée d'azote* (1gr,218 par kilogramme).

N° 109.— Sous cloche, en deux mois. Électrisation avec potentiel de 33 volts.

Gain.............................. .... 4,4 centièmes

N° 110. — Sous cloche. Électrisation avec un potentiel quadruple, 132 volts.

Gain................................ 6,1 centièmes

(1) *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. 16, p. 435 et 455 à 459.
(2) Les figures sont données dans le même recueil, p. 457, 458, 471.

II. — *Terre, à peu près saturée d'azote* ($1^{gr},702$ par kilogramme).

(Du 18 mai au 23 juillet 1889).

Les expériences faites sur des assiettes avec la terre en couche mince et qui se desséchait ont toutes donné des résultats nuls ou sensiblement, conformément à ce qui a été signalé plus haut. Mais les expériences faites sur des pots avec de la terre en couche profonde et qui ne se dessèche pas ont fourni toutes des résultats positifs, peu marqués d'ailleurs, à cause de l'état de saturation approchée de la terre.

N° 84. — Air libre, sous abri. Non électrisé.

Gain.............................. 2 centièmes

Ce gain est minime, comme l'état initial de la terre permettait de le prévoir.

N° 87. — Air libre, sous abri. Électrisation, 33 volts. Pôle + à la terre.

Gain.............................. 3,5 centièmes

N° 78. — Sous cloche. Non électrisé.

Gain.............................. 2,7 centièmes

Ce gain est comparable à celui qui a eu lieu à l'air libre.

N° 81. — Sous cloche. Électrisation, 33 volts.

Gain.............................. 4 centièmes

Ces résultats paraissent favorables à l'opinion qui attribue à l'électricité un certain rôle dans la fixation de l'azote par la terre.

Voici maintenant les expériences exécutées avec le concours de la végétation, expériences faites en pots naturellement et dans les mêmes conditions que les précédentes. J'en donnerai seulement le résultat final. On a opéré avec deux espèces de plantes et avec deux terres différentes.

I. — *Terre à peu près saturée d'azote* ($1^{gr},702$ par kilogramme).

A. *Vesce* (du 18 mai au 13 juin).

On se borne à donner les gains relatifs.

N° 82. — Air libre, sous abri, non électrisé.

Le système a gagné en azote........ 4,5 centièmes

Ce gain a eu lieu à la fois sur la terre (3,8) et sur la plante.

N° 85. — Air libre, sous abri, électrisé (33 volts). Pôle — à la terre.

Le système a gagné en azote........ 6,4 centièmes

Ce gain a eu lieu principalement par la terre.

N° 76. — Sous cloche, non électrisé.

Le système a gagné en azote........ 7,0 centièmes

Ce gain a eu lieu à la fois par la terre (6,7) et par la plante.

N° 79. — Sous cloche, électrisation 33 volts. Pôle + à la terre.

Le système a gagné en azote........ 6,0 centièmes

Ce gain a eu lieu à la fois par la terre (4,7) et par la plante.

C'est le seul cas où le pot électrisé ait donné un peu moins que l'autre.

B. *Jarosse* (du 18 mai au 23).

N° 83. — Air libre, sous abri, non électrisé.

Gain du système.................... 4,9 centièmes

Ce gain a eu lieu à la fois sur la terre (3,5) et sur la plante.

N° 86. — Air libre, sous abri, électrisé (33 volts). Pôle — à la terre.

Gain du système.................... 6,6 centièmes

Ce gain a lieu sur la terre (5,3) et sur la plante.

N° 77. — Sous cloche, non électrisé.

Gain du système.................... 2,0 centièmes

Gain nul sur la terre.

N° 80. — Sous cloche, électrisé (33 volts). Pôle + à la terre.

Gain du système.................... 7,1 centièmes

Ce gain a eu lieu seulement sur la terre (7,6) ; tandis qu'il y a eu perte sur la plante, dont le développement s'est mal fait.

En résumé, les gains avec cette terre ont été observés dans tous les cas, quoique faibles, la terre étant voisine de la saturation. Dans tous les cas aussi, sauf un, le pot électrisé a fixé plus d'azote que l'autre.

II. — *Terre moins chargée d'azote* ($1^{gr},218$ par kilogramme).

On a expérimenté seulement sur la vesce, du 5 juin au 9 août 1889.

N° 106. — Air libre, non électrisé.

Gain du système.................... 16,6 centièmes

Ce gain a eu lieu à la fois sur la terre (11,7) et sur la plante.

N° 105. — Air libre, électrisé (38 volts). — Pôle positif à la terre.

Gain du système.................... 22,4 centièmes

Le gain a eu lieu à la fois sur la terre (22,6) et sur la plante quoique celle-ci se soit moins développée que dans le n° 106, faute de lumière.

Avec cette terre, qui n'était pas saturée d'azote, les doses d'azote fixées sont bien plus considérables qu'avec la précédente.

En résumé, les gains d'azote opérés sous l'influence de la végétation ont été constamment plus forts avec les vases électrisés qu'avec les vases non électrisés, et cela sous cloche aussi bien qu'à l'air libre, et malgré l'infériorité causée par l'inégalité d'éclairage. La même conclusion résulte des essais exécutés sur la terre nue, je veux dire pourvue de ses microbes, mais exempte de végétaux supérieurs. L'ensemble de ces résultats paraît donc rendre très vraisemblable une action propre de l'électricité pour activer la fixation de l'azote à la fois sur la terre et dans le cours de la végétation.

N° 145. — Sur la fixation de l'azote atmosphérique;
par M. BERTHELOT.

On enseignait partout, il y a quelques années, que l'azote libre de l'atmosphère ne joue aucun rôle en végétation ni en agriculture. C'était la doctrine classique, à part quelques protestations isolées. A l'heure présente, cette doctrine paraît abandonnée. Ce changement dans l'opinion des savants a été provoqué, qu'il me soit permis de le rappeler, par mes recherches poursuivies depuis six ans, tant sur la terre nue que sur la terre pourvue de végétaux, avec un enchaînement méthodique, une variété d'expériences et une multiplicité de contrôles qu'il ne m'appartient pas d'apprécier. Mes recherches en ont suscité d'autres, qui en ont vérifié les résultats généraux, en même temps qu'elles conduisaient à des découvertes originales. L'influence des légumineuses, affirmée depuis si longtemps par M. G. Ville, a été retrouvée, avec une signification imprévue, par mes travaux et par ceux de MM. Hellriegel et Willfarth, exécutés parallèlement.

Les uns et les autres, aussi bien que ceux de M. Dehérain et de M. Joulie, ont établi la fixation simultanée de l'azote par la terre végétale.

J'ai montré que cette fixation s'opère sous l'influence de certains microbes, et MM. Hellriegel et Willfarth, ainsi que M. Bréal,

ont confirmé et précisé le rôle de ces microbes, en tant que donnant lieu à une véritable symbiose ou vie commune à la terre et à la plante. Enfin j'ai établi que certaines terres nues (c'est-à-dire pourvues de leurs microbes), sables argileux d'abord, puis terres végétales proprement dites, avaient la faculté de fixer l'azote, aussi bien en l'absence des végétaux supérieurs qu'avec le concours des légumineuses : mes expériences sur ce point ont été répétées avec succès par M. Frank, de Berlin ; par M. Pichard et d'une manière plus décisive encore, par M. Tacke (1).

Toutes ces découvertes et observations sur la terre et sur les êtres vivants qui s'y développent, portent sur des phénomènes connexes, que j'ai étudiés simultanément sur la terre nue, sur ses microbes et sur les végétaux supérieurs ; phénomènes qu'il n'est pas possible de traiter comme indépendants les uns des autres, et dont l'ensemble et la concordance mettent au-dessus de toute contestation le fait fondamental de la fixation de l'azote libre de l'atmosphère par le concours des matières minérales et des êtres vivants.

N° 146. — Observations sur la formation de l'ammoniaque et de composés azotés volatils, aux dépens de la terre végétale et des plantes ; par M. BERTHELOT.

C'est un fait bien connu des botanistes que les plantes cultivées dans une atmosphère restreinte et humide tendent le plus souvent à dépérir : elles sont, dit-on, *asphyxiées* par la vapeur d'eau, même en présence de doses d'acide carbonique et d'oxygène convenables. Cependant, dans une atmosphère illimitée, la présence de l'eau, sous forme liquide et gazeuse, est au contraire réputée favorable à la végétation. J'ai reconnu pareillement, dans mes expériences sur la végétation, exécutées dans des cloches closes de quarante-cinq à cinquante litres, qu'un renouvellement d'air quotidien s'élevant à un volume égal, c'est-à-dire à cinquante litres, ne suffit pas pour assurer le développement normal des plantes, celles-ci ne gagnant guère de carbone, malgré l'introduction de doses convenables d'acide carbonique. En faisant passer cent cinquante litres d'air (pendant une heure par jour), la végétation s'effectue mieux, et la plante finit par s'enrichir à la fois en carbone et en azote : cependant sa végétation n'est pas

(1) *Landwirthschaftliche Jahrbücher*, p. 439. 1889. Dans les expériences de ce savant, une terre qui avait servi à la culture préalable des légumineuses (lupin) a, au contraire constamment perdu de l'azote.

encore normale. Des faits du même ordre ont été signalés par d'autres observateurs.

Ces faits sont d'ailleurs analogues à ceux qui ont été reconnus sur l'homme et sur les animaux supérieurs, dont le séjour prolongé dans une atmosphère confinée, même suffisamment riche en oxygène et pauvre en acide carbonique, finit par leur devenir nuisible; tandis qu'ils vivent mieux dans une atmosphère libre et illimitée.

La différence entre ces effets, dans le cours de la vie animale, serait due, d'après MM. Brown-Séquard et d'Arsonval, à une sorte d'auto-infection produite par de petites quantités de ptomaïnes ou autres composés volatils, maintenus en rapport avec l'être vivant dans une atmosphère restreinte.

Je suis arrivé à constater l'existence de principes du même ordre dans une atmosphère confinée, maintenue en contact avec la terre seule, ou couverte de végétaux.

Le dispositif de mes expériences, faites sous une cloche de 50 litres, ajustée sur une grande capsule de verre (1), se prêtait particulièrement à ce genre d'essais. En effet, la vapeur d'eau qui s'exhale de la terre et des plantes contenues dans le pot central vient se condenser aux parois de la cloche et ruisselle jusqu'au fond de la capsule, où elle se réunit. Si donc on a soin, d'une part, d'arroser de temps en temps la terre par la tubulure supérieure de la cloche, et, d'autre part, d'évacuer l'eau condensée par le robinet inférieur de la capsule, il est facile de récolter des doses d'eau considérables : elles se sont élevées jusqu'à près de 2 litres.

Il faut éviter soigneusement de laisser ruisseler ces eaux à travers la terre même, dont elles pourraient dissoudre certains principes; sans préjudice de l'action nuisible que les principes azotés des eaux de condensation seraient capables d'exercer sur les plantes ou microbes développés dans cette même terre. Ce phénomène est susceptible d'intervenir lorsqu'on opère avec de la terre humide, contenue dans un flacon qu'elle remplit en grande partie.

L'eau condensée, fort limpide d'ailleurs en raison de sa formation régulière par distillation, a été, au fur et à mesure de son extraction, additionnée d'un peu d'acide sulfurique étendu, jusqu'à réaction nettement acide, puis conservée en flacons pour les analyses. Il ne s'y est pas développé de moisissures.

On y a déterminé l'ammoniaque (et les alcalis volatils), en la faisant bouillir avec un peu de magnésie, suivant les procédés

(1) *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. 16, p. 458.

connus. Puis l'eau mère filtrée, neutralisée et amenée à réaction acidule, a été évaporée au bain-marie ; on a dosé dans le résidu l'azote organique par la chaux sodée. Les composés qui renferment ce dernier azote sont ou les principes azotés initiaux, exhalés sous de faibles tensions par la terre et les plantes en même temps que la vapeur d'eau et l'ammoniaque, ou des principes dérivés de l'altération de ceux-là, par les actions combinées de l'air et de l'eau. La fixité relative de ces divers principes azotés et la présence du carbone au nombre de leurs éléments indiquent parmi les produits exhalés par la terre et les plantes la préexistence de certains principes organiques azotés, leurs identiques ou leurs générateurs, et comparables aux ptomaïnes. La dose en était trop faible d'ailleurs pour permettre une étude spéciale.

I. *Terre nue.* — Il résulte de mes expériences que la terre humide exhale dans l'atmosphère supérieure des traces d'ammoniaque et d'autres composés azotés volatils ; la dose exhalée est évidemment fort supérieure aux chiffres ci-dessus, la terre ayant dû réabsorber à mesure et par places l'ammoniaque et les vapeurs azotées qu'elle exhalait sur d'autres points ; on n'observe que la différence compensatrice entre deux effets de signe contraire. Nous avons déjà signalé, M. André et moi, l'émission de l'ammoniaque par un sol illimité et par la terre, placée dans diverses autres conditions.

Ces faits prouvent que la terre végétale, loin de dépouiller entièrement d'ammoniaque et de composés azotés volatils l'atmosphère qui l'environne, en émet, au contraire, une certaine quantité.

II. *Terre avec végétation.* — La végétation, dans les conditions où j'opérais, a été constamment accompagnée par une exhalaison d'ammoniaque et d'autres composés volatils ; exhalaison très faible d'ailleurs et de l'ordre de grandeur, ou plutôt de petitesse observé avec la terre nue. Quelque minime qu'elle soit, elle mérite attention : d'abord parce qu'elle établit que la terre et les plantes émettent de l'ammoniaque et des corps azotés volatils dans leur état normal, et, en second lieu, parce que les composés azotés volatils émis par les êtres vivants sont souvent doués d'une extrême activité physiologique et toxique vis-à-vis des êtres mêmes qui les ont sécrétés.

N° 147. — Faits pour servir à l'histoire du mélitose ; par M. BERTHELOT.

J'ai découvert en 1886, sous forme cristallisée, un sucre nouveau, que j'ai désigné sous le nom de *mélitose* : ce sucre a été

ohtenu d'abord associé avec une matière sucrée non fermentescible, matière dont l'action de l'alcool le sépare, ainsi qu'il a été constaté depuis. En effet, le mélitose a été retrouvé dans certaines mélasses par M. Loiseau, qui l'a appelé raffinose, et dans le tourteau de coton par M. Ritthausen. Il a été l'objet d'études approfondies par MM. Scheibler, Tollens, etc.

J'ai eu occasion d'étudier de nouveau en 1887 et 1888 le mélitose extrait des tourteaux de coton, et je demande la permission de donner ici quelques observations tirées de mon cahier d'expériences

Le raffinose se présente sous des aspects différents, suivant les conditions de sa cristallisation.

Lorsqu'on le fait cristalliser dans l'alcool, on l'obtient d'ordinaire en petits cristaux durs, grenus, parfois très fins, qui renferment 15,1 centièmes d'eau de cristallisation : c'est la forme ordinaire signalée par MM. Loiseau, Scheibler, Ritthausen, Tollens; elle répond à la formule $C^{36}H^{32}O^{32} + 5H^2O^2$, généralement adoptée aujourd'hui.

Mais j'ai obtenu aussi un autre hydrate. En opérant en présence de l'alcool aqueux, le mélitose se sépare souvent sous la forme d'un sirop, qui se solidifie seulement au bout de plusieurs jours en cristaux lamelleux d'un aspect tout différent et répondant à la formule $C^{36}H^{32}O^{32} + 6H^2O^2$.

Le pouvoir rotatoire de la dissolution de cet hydrate a été trouvé le même que celui du mélitose ordinaire.

La fermentation alcoolique du mélitose m'a présenté certaines particularités dignes d'intérêt. Ce sucre fermente en totalité, comme M. Tollens l'a reconnu, sous l'influence d'une bonne levure de bière. Mais, si l'on emploie une levure affaiblie, telle que celle que l'on trouve souvent chez les boulangers, la fermentation peut être partielle : elle s'arrête alors après quarante-huit heures au voisinage du tiers de son terme complet; sans aller plus loin, même au bout de deux semaines. J'ai observé ce fait un grand nombre de fois, à plusieurs époques différentes, avec des levures qui avaient la propriété de produire la fermentation complète du sucre de canne et du glucose en quarante-huit heures, comme je l'ai vérifié expressément par des épreuves et des mesures simultanées. C'est ce que montrent les essais suivants :

Première série (préparations différentes. Calcul rapporté à 100 parties de mélitose anhydre).

	V.	Y.	X.	Z.	T.	O.
CO^2..............	16.2	16.6	16.6	14.6	17.0	16.4
Résidu	70.7	69.8	73.1	67.2	71.0	75.4

Seconde série.

	A_2.	C_4 (hydrate ordinaire).	A_4.	A_6.	Sucre de cannes.	Glucose.
CO^2	14.7	16.2	17.4	15.6	47.0	43.5
Résidu	75.0	71.5	67,0	74.3	»	»
Sucre réducteur du résidu	32.0	38.0	32.0	30.0	»	»
Alcool	»	»	»	16.0	»	»

Dans l'expérience faite avec l'échantillon A^6, la somme des produits est, dès lors, 106,5 centièmes, ce qui établit la fixation de l'eau. On ne saurait attendre une concordance plus grande dans de semblables essais, où l'action de la levure risque toujours de ne pas s'arrêter à un terme rigoureusement fixe. Cependant, tels qu'ils sont, ces résultats semblent traduire un premier dédoublement du mélitose, lequel se séparerait d'abord en un glucose qui fermente et disparait, tandis qu'il resterait soit un second sucre de la famille des saccharoses susceptible d'exercer un certain pouvoir réducteur, comme la lactose, soit un mélange de deux glucoses, dont un seul réducteur. L'équation suivante :

$$C^{36}H^{32}O^{32} + 2H^2O^2 = C^{24}H^{22}O^{22}, H^2O^2 (\text{ou } 2C^{12}H^{12}O^{12}) + 2C^2O^4 + 2C^4H^6O^2,$$

exigerait pour 100 parties de mélitose :

CO^2	17.5
Alcool	18.3
Résidu pour $2C^{12}H^{12}O^{12}$	71.4
— pour $C^{24}H^{22}O^{22}$	67.9

Le pouvoir réducteur, calculé pour un seul équivalent de $C^{12}H^{12}O^{12}$, répondrait au poids 35,7.

Cette équation d'ailleurs, de même que celle de la fermentation alcoolique du glucose et du saccharose, ne saurait être qu'approximative en raison des produits accessoires de toute fermentation alcoolique.

J'ajouterai qu'à la suite de la publication que j'ai faite de ces résultats, M. Loiseau a fait connaitre qu'il avait aussi reconnu l'existence d'un dédoublement du mélitose opéré suivant les mêmes rapports, dans des expériences qu'il n'avait d'ailleurs pas publiées.

N° 148. — Nouvelles observations sur les déplacements réciproques entre l'oxygène et les éléments halogènes; par M. BERTHELOT.

J'ai indiqué comment les déplacements réciproques entre l'oxygène, d'une part, et, d'autre part, les éléments halogènes, chlore, brome, iode, combinés soit aux métaux, soit aux métalloïdes, soit à l'hydrogène, sont prévus par la théorie thermochimique et vé-

riflés exactement par l'expérience (1), et j'ai étendu récemment ces relations au fluor. Je me propose d'exposer aujourd'hui l'interprétation de diverses réactions du même ordre, plus délicates et accomplies dès la température ordinaire. Je commencerai par l'acide chlorhydrique.

I. *Acide chlorhydrique.* — La formation de l'acide chlorhydrique étendu par un élément (H + Cl) dégage + $39^{Cal},3$, tandis que celle de l'eau (H + O) dégage seulement + $34^{Cal},5$: aussi l'oxygène ne décompose-t-il pas à froid l'acide chlorhydrique étendu ; tandis que le chlore décompose l'eau dès la température ordinaire (2), avec formation simultanée des oxacides du chlore, comme la théorie l'indique. Mais le gaz chlorhydrique possède au contraire une chaleur de formation (+ $22^{Cal},0$) inférieure à celle du gaz aqueux (+ $29^{Cal},5$) dissous vers la température ordinaire : car ces deux quantités deviennent égales vers 2000°, et la chaleur de formation du gaz chlorhydrique l'emporte à une température plus haute (3). De là diverses réactions et équilibres que j'ai étudiés ailleurs (4). La théorie indique que ces équilibres doivent pouvoir se manifester dès la température ordinaire, en opérant convenablement, par exemple avec de l'acide chlorhydrique fumant, lequel est un mélange de divers hydrates avec l'acide anhydre. Cependant, je n'ai pas observé que cet acide, lorsqu'il est parfaitement pur, éprouve aucune décomposition à froid, même lorsqu'on l'expose à une lumière solaire modérée.

J'ai trouvé qu'on peut déterminer la réaction à froid en ajoutant à l'acide chlorhydrique fumant certains chlorures métalliques, dont l'influence, assimilable à celles des anciennes actions de contact, résulte, en réalité, de la formation de composés intermédiaires qui servent en quelque sorte d'échelons pour l'accomplissement de la réaction. Tel est particulièrement le chlorure manganeux. Si l'on introduit dans un grand flacon plein d'air une vingtaine de centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant, ce flacon peut être exposé au soleil pendant plusieurs semaines sans que ni l'atmosphère ni la liqueur acquière l'odeur du chlore ou la faculté de décolorer une solution étendue d'indigo. Mais, si l'on ajoute à la liqueur quelques décigrammes de chlorure manganeux pur, elle se teinte peu à peu à la lumière diffuse ou mieux à la lumière solaire, et elle acquiert la teinte brune du composé spécial, qui

(1) *Essai de mécanique chimique*, t. 2, p. 480 à 502.
(2) *Annales de chimie*, 5e série, t. 5, p. 322.
(3) *Annales de chimie*, 6e série, t. 4, p. 785.
(4) *Essai de mécanique chimique* t. 2, p. 500.

précède la préparation du chlore, dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse, je veux dire le chlorhydrate de perchlorure de manganèse, que j'ai décrit précédemment (1). Cette teinte augmente pendant plusieurs jours, jusqu'à une certaine limite. En même temps, l'atmosphère supérieure se charge de chlore (que l'on peut isoler du flacon par aspiration), et la liqueur inférieure acquiert des propriétés décolorantes.

Cette formation de chlore résulte de l'absorption de l'oxygène par la liqueur et de la dissociation du chlorhydrate de perchlorure de manganèse. Si l'on élimine le chlore dans l'atmosphère et si on le remplace par du gaz chlorhydrique mêlé d'oxygène, il est clair qu'en vertu d'un mécanisme connu de dissociation le phénomène peut se reproduire indéfiniment. Mais, si l'on n'introduisait pas de gaz chlorhydrique, la réaction s'arrêterait vers le terme où il n'existerait plus que des hydrates chlorhydriques saturés d'eau et où ce gaz ne posséderait plus de tension appréciable. En fait, l'acide chlorhydrique étendu d'eau cesse d'être décomposé par l'oxygène, même en présence du chlorure manganeux.

C'est d'ailleurs à des réactions du même ordre, intervenant avce formation de composés intermédiaires dissociés, qu'est dû le déplacement du chlore par l'air dans l'acide chlorhydrique, tel qu'il a été utilisé en grand par l'industrie dans ces dernières années. La théorie en est, au fond, la même. On voit par ces observations comment les énergies en quelque sorte latentes, susceptibles, en principe, de produire des phénomènes, mais qui ne les produisent pas en fait dans des circonstances données, peuvent être rendues manifestes par l'intervention de certains agents opérant seulement comme intermédiaires et capables de développer des réactions indéfinies : c'est là, comme je l'ai montré en 1865, toute la théorie thermochimique des actions de présence.

II. *Acide bromhydrique.* — La chaleur de formation de l'acide bromhydrique étendu, depuis le brome gazeux, soit $+ 33^{Cal},5$, d'après mes déterminations, est sensiblement la même que la chaleur de formation de l'eau, depuis l'oxygène gazeux : $+ 34^{Cal},5$. Aussi conçoit-on la possibilité des déplacements réciproques de ces deux éléments unis à l'hydrogène, suivant que l'on déterminera la formation de tels ou tels composés, susceptibles de faire intervenir des énergies complémentaires. Mais c'est la présence de l'eau en excès qui rend possible cette équipollence, à cause de la formation des hydrates bromhydriques et des $+ 20^{Cal},0$ qu'elle

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. [illegible], p. 464

représente. En l'absence de l'eau, l'oxygène détruit (vers 400° à 500°) le gaz bromhydrique (1).

La même réaction a lieu à froid lorsqu'on opère en présence d'une dose d'eau insuffisante pour former les hydrates saturés d'eau, je veux dire avec l'acide bromhydrique fumant. Mais alors cette action est arrêtée presque aussitôt par la formation du perbromure d'hydrogène, le brome mis en liberté s'unissant à mesure avec l'acide bromhydrique concentré.

Au contraire, en présence d'un grand excès d'eau, l'oxygène est demeuré sans action à froid sur l'acide bromhydrique. Il n'a pas agi davantage sur des solutions étendues de bromure de potassium, soit pur, soit additionné d'acide chlorhydrique.

Or, la formation du perbromure d'hydrogène, d'après mes déterminations, répond au maximum thermique, puisqu'elle dégage $+ 43^{Cal},5$ environ, à partir de l'hydrogène et du brome gazeux : on conçoit dès lors qu'elle limite la décomposition de l'hydracide par l'oxygène, le chiffre $43^{Cal},5$ étant supérieur à $34^{Cal},5$, chaleur de formation de l'eau liquide. On conçoit également en raison de ces mêmes chiffres que la formation du perbromure d'hydrogène détermine la décomposition de l'eau pure par le brome à la température ordinaire. Mais cette décomposition demeurera limitée, en raison de la dissociation du perbromure d'hydrogène en présence de l'eau. En fait, elle a lieu dans ces conditions sous l'influence de la lumière, comme Lœwig l'avait déjà observé.

A une haute température, au contraire, par exemple vers 550°, le brome demeure sans action sur l'eau (*Ann. de ch. et de phys.*, 5ᵉ série, t. XVI, p. 446) ; ce qui s'explique, le perbromure d'hydrogène n'existant pas à cette température.

Voici les observations nouvelles que j'ai faites à la température ordinaire en cherchant à préciser.

Un litre d'eau, renfermant $9^{gr},92$ de brome en dissolution, a été tantôt maintenu dans l'obscurité, tantôt exposé à la lumière diffuse et à la lumière solaire, dans des flacons de verre bouchés et entièrement pleins, à partir du 8 juillet 1889. On a trouvé qu'il subsistait en brome libre :

État initial 8 juillet.		Le 20 juillet.	Le 30 août.	Le 21 septembre.
$9^{gr},92$	Obscurité............	$9^{gr},90$	$9^{gr},76$	$9^{gr},60$
	Lumière diffuse......	9,80	9,35	8,80
	Lumière solaire......	9,66	9,12	8,64

(1) *Essai de mécanique chimique*, t. 2, p. 501. *Annales de chimie et de physique*, 5ᵉ série, t. 16, p. 446.

Ces chiffres accusent une réaction progressive lente et qui avait fait disparaître un neuvième du brome en moins d'un mois, sous l'influence d'une lumière solaire modérée, agissant d'ailleurs seulement pendant quelques heures par jour et non tous les jours. On voit que cette décomposition de l'eau par le brome n'est pas en contradiction avec les lois thermochimiques, comme on l'a dit quelquefois : elle en constitue, au contraire, et ainsi que je viens de le démontrer, une nouvelle confirmation.

III. *Acide iodhydrique et iodure de potassium.* — La décomposition de l'acide iodhydrique pur par l'oxygène libre a été observée depuis longtemps, et j'en ai fait moi-même une étude spéciale. Elle a lieu dès la température ordinaire, dans les solutions étendues, sous l'influence déterminante de la lumière ; elle est progressive et devient totale ou sensiblement à la longue : ce qui s'explique, car la réaction évaluée en opposant l'oxygène à l'iode dans un même état gazeux, comme il convient pour rendre les actions comparables

HI étendu + O gaz = HO liquide + I gaz, dégage .... $+15^{cal},9$

Soit maintenant l'iodure de potassium ; bornons-nous au sel dissous, ayant étudié ailleurs l'action de l'oxygène sur le sel anhydre (1). Les valeurs thermiques montrent qu'il s'agit d'un phénomène limite pour les dissolutions, car

K + O + HO + eau = KO, HO étendue, dégage	$+82^{cal},3$
K + I gaz + eau = KI étendu	+80,1

Ces nombres sont si voisins qu'il suffit de la moindre énergie complémentaire due à des causes chimiques, ou même purement physiques, pour rendre possibles les deux réactions inverses, ainsi qu'il arrive ordinairement dans les cas limites. Telles sont, par exemple, les réactions secondaires que l'iode mis à nu est susceptible d'exercer et dont j'ai déterminé précédemment les valeurs thermiques; sur l'iodure de potassium, d'une part,

I^2 gaz + KI concentré = KI^3 dissous	$+10^{cal},1$
Soit pour I gaz	+ 5,0

sur la potasse, d'autre part, formant de l'hypo-iodite

I^2 (gaz) + 2(KO, HO) étendu = KI étendu + IO^2K étendu environ.	$+ 8^{cal},2$
Soit pour I gaz	+ 4,1

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. 12, p. 312 et t. 15, p. 190.

ou de l'iodate

$3I^2$ gaz + $6(KO, HO)$ étendu = $5KI$ étendu + IO^6K étendu......	+ 31,8
Soit pour I gaz......................................	+ 5,4

En fait, la potasse, mise en présence de l'iode, le dissout, comme on sait, sans donner lieu à un déplacement simple de l'oxygène par l'iode (ce que les nombres ci-dessus semblent en effet exclure), mais, en formant à la fois de l'iodure de potassium et un oxysel de l'iode, source d'une énergie complémentaire qui détermine le sens de la réaction. En opérant avec des solutions étendues, il ne subsiste, au bout de quelque temps, pour ainsi dire, aucune trace d'iode libre, et les liqueurs se décolorent à peu près entièrement. Au début, elles possèdent une teinte jaune plus ou moins prononcée, et elles ont, dans cet état, la propriété de bleuir le papier amidonné : phénomènes que l'on peut attribuer à la formation temporaire d'une trace de triiodure, qui se détruit à la longue, en raison de l'action dissociatrice de l'eau, jointe à la présence d'un excès de potasse. A mesure que la liqueur se décolore, son action sur l'amidon diminue de plus en plus.

Ces faits et ces relations étant établis, on conçoit que l'oxygène ne puisse déplacer simplement, et sans la formation de composés secondaires, l'iode qui concourt à constituer l'iodure de potassium dissous, avec production de potasse libre. Mais cette action est possible, à la rigueur, dans les conditions de stabilité du triiodure, je veux dire dans des solutions saturées d'iodure et en raison de proportion sensible de triiodure à laquelle la dissociation permet de subsister dans de pareilles liqueurs (1).

Voici ce que l'expérience donne :

Si l'on prépare une solution étendue d'iodure de potassium pur avec de l'eau distillée exempte d'acide carbonique, et si on la met aussitôt dans un flacon renfermant un volume d'air égal à cinquante ou cent fois le volume de la solution, lequel est ensuite hermétiquement clos ; cette solution a pu être conservée pendant trois mois et exposée chaque jour à une lumière solaire, même assez intense, sans manifester aucune coloration appréciable. Ainsi l'oxygène seul n'agit pas à froid sur une solution *étendue* d'iodure de potassium.

Mais il en est autrement si l'on introduit dans un grand flacon avec de l'air une solution saturée à froid d'iodure de potassium :

(1) Les solutions concentrées peuvent encore développer un excès d'énergie répondant à la formation d'hydrates nouveaux dans les liqueurs étendues.

la liqueur est teinte aussitôt en jaune, même à la lumière diffuse, et la coloration augmente peu à peu : elle répond à la teinte du triiodure. Elle devient plus intense et orangée sous l'influence de la lumière solaire, comme l'a observé M. Loew. Cependant la teinte ne dépasse pas une certaine intensité. Une goutte de cette liqueur, déposée sur un papier amidonné, y développe une teinte rouge violacé, que l'addition de l'eau fait virer au bleu. Des cristaux d'iodure pur déposés sur le même papier et mouillés avec une goutte d'eau produisent le même effet ; tandis que ces mêmes cristaux, dissous à l'avance dans cinquante ou cent fois leur poids d'eau, donnent une liqueur sans action. Ces mêmes cristaux en liqueur saturée déposés sur un papier de tournesol (préparé sans colle) y forment une tache bleuâtre et foncée ; tandis que la solution étendue n'exerce qu'une action presque insensible. Tous ces faits manifestent une réaction nettement caractérisée, quoique limitée, de l'oxygène ordinaire sur l'iodure de potassium concentré, avec production de potasse et de triiodure.

Si l'on étend maintenant cette liqueur jaunie, avec cinquante fois son volume d'eau ou davantage, elle se décolore presque complètement, la dissociation de l'iodure par l'eau permettant à la potasse de réagir à peu près jusqu'au bout sur l'iode. En même temps, elle perd peu à peu la propriété d'agir d'une manière appréciable sur le papier amidonné, aussi bien que sur le tournesol.

La mise en liberté de l'iode par l'action de l'oxygène ordinaire sur une solution saturée d'iodure de potassium se manifeste encore en ajoutant à cette solution une goutte d'alcool. Au bout de quelques jours, il se développe une forte odeur d'iodoforme.

Je n'examinerai pas ici l'action de l'oxygène ozoné sur l'iodure de potassium, dont il déplace immédiatement l'iode ; mais en même temps il suroxyde directement cet élément au moins en partie, ce que ne fait pas l'oxygène ordinaire, et il forme des oxysels de l'iode particuliers, susceptibles de donner naissance à des sels polybasiques, tels que les iodates et periodates. Les effets de l'ozone sur l'iodure de potassium sont donc beaucoup plus compliqués qu'on ne le suppose d'ordinaire, l'excès d'énergie inhérente à l'ozone déterminant la formation de produits spéciaux et non réversibles.

On vient de dire qu'une solution *étendue* d'iodure de potassium peut se conserver indéfiniment incolore en présence de l'oxygène. Ceci semble, à première vue, contraire à des observations courantes. En effet, chacun sait, dans les laboratoires et les

pharmacies, qu'une solution aqueuse d'iodure de potassium pur, même étendue, lorsqu'on la conserve très longtemps au contact de l'air, ou dans des flacons mal bouchés, ne tarde pas à jaunir et à se colorer plus ou moins fortement. C'est qu'il intervient ici une condition nouvelle et souvent négligée, l'action de l'acide carbonique de l'air, laquelle met en jeu une énergie complémentaire, celle qui correspond à la formation du carbonate de potasse.

L'acide carbonique seul ne saurait déplacer directement l'acide iodhydrique aux dépens de l'iodure de potassium dissous, *du* moins d'une manière bien appréciable. En effet, la potasse unie à l'acide iodhydrique étendu dégage $+ 13^{Cal},7$; tandis qu'avec l'acide carbonique dissous, formant un bicarbonate, elle produit seulement $+ 11^{Cal},4$. Aussi l'acide iodhydrique décompose-t-il, au contraire, les carbonates alcalins. Mais il en est autrement de l'acide carbonique agissant avec le concours de l'oxygène employé simultanément. En effet

KI étendu $+ O + C^2O^4$ dissous $+ HO$
$= C^2O^4, KO, HO$ dissous $+$ I gazeux dégage............... $+ 13^{Cal},5$

En fait, si, dans un grand flacon plein d'air et renfermant quelques centimètres cubes d'une solution étendue d'iodure de potassium, on introduit un peu d'acide carbonique sans en déplacer l'air entièrement, le gaz s'absorbe et la liqueur jaunit aussitôt, même à la lumière diffuse. Ajoute-t-on une nouvelle dose d'acide carbonique, la coloration devient plus intense et la décomposition se poursuit. C'est là ce qui se produit dans les liqueurs conservées au contact de l'air ou dans des vases mal bouchés, tels que les flacons à l'émeri ordinaires où l'air extérieur pénètre et s'échange incessamment par suite des variations de la température et de la pression ambiantes. Mais ces actions sont lentes.

La décomposition est plus rapide si l'on met en présence de l'iodure de potassium en même temps que l'oxygène, un acide plus fort que l'acide carbonique, tel que l'acide acétique, et surtout l'acide chlorhydrique. Avec le premier acide, le déplacement de l'oxygène répond à $+ 15^{Cal},5$; avec le second à $+ 15^{Cal},9$: l'énergie complémentaire qui détermine le phénomène est de plus en plus considérable. Mais de tels acides agissent surtout en mettant en liberté une dose plus ou moins notable d'acide iodhydrique, auquel on doit ramener en définitive la réaction, sa formation préalable étant incontestable.

Le partage de la potasse entre les acides acétique et iodhydrique n'a lieu que suivant une faible proportion, étant subordonné,

ainsi que je l'ai établi pour l'acide chlorhydrique opposé à l'acide acétique (1), à la formation d'un composé secondaire, je veux dire à la dose d'un acétate acide dissocié susceptible de subsister dans les liqueurs. La décomposition progressive de l'acide iodhydrique par l'oxygène dépend alors de la régénération incessante de cette faible dose.

Avec l'acide chlorhydrique et l'oxygène, la décomposition de l'iodure de potassium marche plus vite, parce que le partage de la potasse entre les acides chlorhydrique et iodhydrique s'opère d'une façon plus complète, en mettant en liberté une dose plus forte d'acide iodhydrique.

Aussi, si l'on mêle l'iodure de potassium étendu avec une proportion précisément équivalente d'acide chlorhydrique et si l'on place la liqueur dans un grand flacon rempli d'air et bien éclairé, voit-on celle-ci brunir rapidement. Au bout de quelques jours, des cristaux d'iode sublimé tapissent le dôme du flaçon. Enfin, si l'on opère avec un excès d'air, en plaçant dans un flacon un ou deux centimètres cubes de la liqueur, l'iodure de potassium, au bout de quelques jours, se trouve entièrement décomposé, l'iode se condensant en haut du vase, sous forme de cristaux, tandis que la liqueur est ramenée à une teinte sensiblement pareille à celle d'une simple solution aqueuse d'iode.

Signalons encore la réaction suivante dans laquelle l'action éliminatrice de l'oxygène ordinaire par l'iode devient manifeste, même en solution étendue, par le concours de certaines énergies complémentaires. Si l'on ajoute à une solution aqueuse concentrée d'iodure de potassium une certaine dose de protochlorure de manganèse pur, il se forme rapidement un précipité de sesquioxyde de manganèse (ou d'un oxyde analogue) si la liqueur rougit et acquiert la propriété d'agir sur le papier d'amidon. Les mêmes phénomènes ont lieu, quoique d'une façon plus lente et bien moins prononcée, avec une solution étendue d'iodure de potassium. Ces faits s'expliquent en remarquant que le résultat final équivaut à la décomposition de l'iodure manganeux dissous par l'oxygène libre, avec formation d'un suroxyde.

La substitution de l'iode par l'oxygène à équivalents égaux ne produirait qu'un effet thermique minime; mais la chaleur de suroxydation de l'oxyde manganeux vient y ajouter une énergie complémentaire et supérieure à 6^{Cal} environ.

(1) *Essai de mécanique chimique*, t. 2, p. 598.

Tous ces phénomènes sont nets et s'expliquent clairement par la thermochimie.

N° 149. — Observations sur la présence de l'acide azoteux dans l'air; par L. ILOSVAY.

J'ai trouvé dans l'air et à chaque heure de la journée de l'acide azoteux et azotique, c'est-à-dire l'azotite et l'azotate d'ammonium; j'ai opéré mes recherches en deux sens. J'ai cherché d'abord de l'acide azoteux et azotique et de l'ammoniaque, dans les différentes heures de la journée, sur l'herbe et sur les feuilles des arbres. J'ai examiné ensuite si les sols exposés à l'air condensent ces corps sur leurs surfaces et si la quantité condensée dépend de la durée de temps pendant laquelle ils sont exposés à l'air?

Premièrement, j'ai recueilli 10 grammes d'herbe soigneusement coupée (pour que de la terre n'y soit pas mêlée) et des feuilles d'arbres différents, et je les ai arrosées avec 20 centimètres cubes d'eau pure en les mêlant bien avec une baguette de verre. L'eau qui avait baigné le matin l'herbe couverte de rosée laissa voir facilement l'acide azoteux; celle de midi et du soir pas du tout. Dans la journée, je n'ai trouvé de l'acide azoteux que quand le temps était humide et le ciel couvert, et que la pluie n'avait pas lavé la végétation. Dans un temps ensoleillé les seules réactions de l'acide azotique et de l'ammonique étaient visibles, ce qui d'ailleurs ne manquait jamais. Lorsque j'ai pu constater de l'acide azoteux dans l'eau qui a baigné les feuilles d'arbres cueillies le matin, la réaction était plus faible que celle de l'eau écoulée de l'herbe. La raison en pourrait être qu'à poids égaux l'herbe a plus de surface que la feuille d'arbre. Ceci serait prouvé encore par le fait que pendant la journée la réaction était également plus faible dans l'eau écoulée des feuilles d'arbre. Cette explication, cependant, n'est pas suffisante, car j'ai trouvé juste le contrairet pour la réaction de l'ammoniaque.

Ayant répété plusieurs fois ces expériences et ayant trouvé toujours les mêmes résultats, je fus amené à en conclure qu'il se trouve constamment des combinaisons d'azote sur la surface de l'herbe, des feuilles et des branches des arbres, mais que dans un temps clair et sec l'azotite est oxydé en azotate, soit par l'oxygène sortant des pores de la feuille, soit par l'oxygène de l'air avec l'aide de la lumière du soleil.

J'ai chauffé ensuite dans un fourneau de Perrot, et pendant plusieurs heures : 1° du sable; 2° de la terre sablonneuse maigre; 3° de la terre grasse contenant beaucoup d'humus. Puis je les ai lavées jusqu'à ce que je n'ai pas trouvé dans l'eau de lavage la réac-

tion de l'acide azoteux et azotique et de l'ammoniaque. Les terres ainsi lavées et séchées à l'air pur de 100° furent réunies dans des capsules de porcelaine dans la proportion de 300 centimètres cubes chacune. Elles furent ensuite baignées et exposées dans un lieu à l'abri de la pluie. J'ai versé dans l'intervalle de douze heures 300 centimètres cubes d'eau pure dans chaque capsule, et j'ai examiné 25 centimètres cubes de solution pure de chaque terre (pour le contenu d'acide azoteux). J'ai trouvé déjà au bout des premières douze heures beaucoup d'acide azoteux dans l'eau de chaque capsule, et proportionnellement la plus grande quantité dans l'eau de la terre grasse et dans celle de la terre sablonneuse contenant maintenant beaucoup de charbon par suite du chauffage. Après la destruction de l'acide azoteux, la présence de l'acide azotique était également reconnaissable; mais de l'ammoniaque il n'y avait que des traces faibles. La réaction devenait toujours plus intense pendant cette expérience de dix jours.

Mais si les différentes sortes de terre prennent les cides azoteux et azotique et l'ammoniaque directement de l'air, on peut les placer alors dans des tubes de verre et les faire traverser par un courant d'air pur, sans que l'eau qui les avait baignées montre la présence de l'acide azoteux, azotique et de l'ammoniaque. Pour m'en convaincre, j'ai introduit dans des tubes de verre 100 grammes de terre humide, et je les fis traverser pendant six jours et six nuits par l'air humide lavé. Versant alors 25 centimètres cubes d'eau dans le tube, je n'ai pas trouvé même de traces de l'acide azoteux. Faisant traverser ces mêmes tubes pendant vingt-six heures par l'air ordinaire, j'ai trouvé une réaction assez intense de l'acide azoteux. Les azotites et les azotates contenus dans l'air, quelle que soit leur source, jouent un rôle important, et concourent à fournir le contenu d'azote à l'économie végétale.

N 150. — Le traitement chimique des maladies causées par les cryptogames; par M. le Dr **A. B. GRIFFITHS.**

M. Joulie fournit un excellent Mémoire dans le dernier numéro du *Bulletin de la Société chimique de Paris* (3e série, t. 3, p. 280) sur l'emploi du sulfate de fer comme « véritable spécifique » contre l'anthracnose et d'autres maladies de la vigne. Étant le premier expérimentateur qui ait montré l'avantage que présentait l'emploi de petites quantités de sulfate de fer comme engrais et aussi comme « véritable spécifique » contre la maladie de la pomme de terre (causée par le *Peronospora infestans*) et contre d'autres ma-

ladies des plantes (1), j'ai l'honneur d'exposer devant la Société chimique de Paris quelques-uns des résultats que j'ai obtenus à cet égard :

1° Une solution aqueuse contenant seulement 0gr,1 de sulfate ferreux ($FeSO^4$) pour 100 grammes d'eau a le pouvoir de détruire le *Peronospora infestans*. Après une étude attentive au microscope, on a trouvé que le sulfate de fer attaque les parois en cellulose du mycelium du *Peronospora* et autres champignons en les perforant. Cela tient très probablement à ce qu'il agit chimiquement sur la cellulose des champignons parasites et microscopiques, mais sans causer le moindre dommage à la cellulose des plantes d'un ordre plus élevé. Cela n'indique-t-il pas une différence anatomique dans la structure moléculaire des deux variétés de cellulose ? Peut-être la cellulose des parasites microscopiques est-elle une modification *isomérique* de la cellulose qui se trouve dans les plantes d'un ordre plus élevé. S'il en est ainsi, nous pouvons facilement nous expliquer la différence d'action du sulfate de fer sur les deux variétés de cellulose.

2° J'ai aussi fait une étude soigneuse au microscope de l'action du sulfate de fer sur le *Puccinia graminis* (mildew du blé). Les uredo-spores, les teleuto-spores, les spores ovales du promycelium et leurs myceliums sont tous détruits par cet agent.

J'ai aussi montré que le mildew cause, par putréfaction, une modification intime des tissus. Par suite de cette modification, on a trouvé de petites quantités d'alcool et d'acide lactique dans la sève des plantes infestées par le mildew du blé (*Chemical News*, t. **53**, p. 255). Ces substances proviennent peut-être de la décomposition du glucose qui existe toujours, plus ou moins, dans la sève des plantes saines.

3° Le sulfate de fer détruit aussi le *Claviceps purpurea*, l'ergot du seigle, etc. (Voyez mon livre : *Manures and their Uses*, p. 142).

4° Les diverses espèces de mousses, qui infestent les gazons, sont détruites par le sulfate de fer. Lorsqu'on eut soumis la terre à un fort traitement par le sulfate de fer, l'herbe devint noire après la première pluie ; mais dans la quinzaine qui suivit, elle prit une belle couleur verte, et les mousses furent détruites. Les herbes et les mousses ont donné les proportions suivantes d'oxyde de fer dans leurs cendres :

(1) Voyez *Journal Chemical Society*, 1883-87; *Chemical News*, t. **47-56**; *Journ. de l'agriculture*, mai et juin 1887, octobre et novembre 1888; *Journ. d'agric. pratique*, 1888; *La sucrerie indigène et coloniale*, 1888; *Bull. Soc. des agriculteurs de France*, juillet 1888; et mon *Treatise on Manures*, p. 261-310.

	AVANT L'ADDITION de $FeSO^4$ à la terre.		APRÈS L'ADDITION de $FeSO^4$ à la terre.	
	Gazon.	Mousse.	Gazon.	Mousse.
Oxyde de fer (Fe^2O^3)............	0.45 °/o	6.62 °/o	2.46 °/o	11.56 °/o

Dans un Mémoire publié dans les *Chemical News* (t. **50**, p. 193), j'ai montré que toutes les plantes mises en expérience avaient succombé, lorsquelles avaient absorbé des sels de fer au point de contenir 10 0/0 d'oxyde ferrique dans leurs cendres. C'est la raison pour laquelle les mousses sont détruites par le sulfate de fer. Ces plantes exigent naturellement une plus grande humidité que le gazon. La quantité de sulfate de fer à employer pour l'extirpation de la mousse varie de 1,5 à 2 quintaux par acre (1). Le sulfate en poudre devait être mêlé à de deux à dix fois son poids de sable ou de terre sèche, puis distribué à la main ou à la machine à épandre les engrais.

5° Le sulfate de fer détruit aussi le *Puccinia coronata*, l'*Ustilago hypodytes*, l'*Erysiphe graminis* des gazons, l'*Ustilago carbo* des avoines, le *Filletia tritici*, le *Puccinia rubigo vera* du blé, le *Peronospora trifoliorum*, la *Peronospora exigua* du trèfle et plantes similaires, le *Peronospora parasitica*, le *Cystopus candidus* des choux, le *Peronospora schleideniana*, l'*Urocystis cepulæ*, le *Mucor subtilissimus*, le *Puccinia mixta* des oignons, l'*Oïdium balsamii*, le *Plasmodiophora brassicæ* des navets.

6° Pendant l'année 1887, j'ai découvert un champignon qui infeste les racines des concombres. Ce champignon, qui a reçu le nom d'*Ustilago cucumeris*, détermine des excroissances noueuses sur les racines et les radicelles; il nuit grandement à la croissance de la plante dont il s'est fait l'hôte. On trouvera un compte rendu complet de son genre de vie dans les *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh* (t. **15**, p. 403). Ce champignon est aussi détruit par le sulfate de fer.

7° Un autre champignon que j'ai provisoirement nommé *Ustilago fabæ* forme des nœuds sur les racines de la fève des champs (*Vicia faba*) et entrave complètement la croissance de la plante (Voy. *Chemical News*, t. **56**, p. 84). Ce champignon est pareille-

(1) Le quintal anglais, *hundred weight*, diffère peu de notre ancien quintal de 100 livres. Il répond à 50^{kg},80. L'acre est de 40 ares et demi.

(*N. du Traducteur.*)

ment détruit si l'on traite une acre par 1 quintal et demi de sulfate de fer en poudre.

Toutes les expériences relatées ci-dessus ont pleinement réussi dans les champs des diverses parties de l'Angleterre.

Depuis la publication de mes Mémoires sur l'emploi du sulfate de fer comme engrais et ennemi des champignons, il m'est très agréable d'apprendre que tant de savants français distingués ont confirmé mes résultats en totalité ou en partie. Qu'il me soit permis de remercier MM. Marguerite-Delacharlonny, Lambin, Müntz, Porion, Bernard, Quantin, Gaillot, Joulie et nombre d'autres pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon œuvre, ainsi qu'en témoignent leurs récents Mémoires. M. Joulie dit dans un intéressant Mémoire inséré dans le *Bulletin de la Société des agriculteurs de France* (1888) : « Les expériences de M. Griffiths et celles rapportées par M. Marguerite-Delacharlonny, en France, ont établi que, sous l'influence du sulfate de fer répandu sur le sol, la plupart des récoltes se trouvent souvent augmentées dans des proportions élevées. Les faits signalés par plusieurs membres de la Société des agriculteurs de France confirment ces observations ».

N° 151. — Sur le dosage colorimétrique de l'acide azotique à l'acide d'une solution sulfurique de diphénylamine; par J.-A. MULLER.

La coloration bleue, observée pour l première fois par W. Hofmann (1), que donne la diphénylamin avec l'acide azotique et qui se produit également avec d'autres oxydants, a été utilisée depuis pour doser colorimétriquement les acides nitreux et nitrique.

E. Kopp (2) fut le premier à se servir de l'action de la diphénylamine sur l'acide azoteux pour doser colorimétriquement cet acide dans l'acide sulfurique du commerce.

R. Böttger (3) recommande la réaction de Kopp pour rechercher les nitrites ou les nitrates dans les eaux potables.

H. Settegast (4) emploie le spectrophotomètre de Vierordt pour observer le pouvoir absorbant dû à l'intensité de la teinte bleue qui se produit quand on verse 1 centimètre cube d'une solution aqueuse d'un nitrate dans 9 centimètres cubes d'acide sulfurique

(1) *Liebig's Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. **132**, p. 165, 1864.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. **5**, p. 284.
(3) *Jahresbericht ü. d. Fortschr der Chemie*, p. 918, 1875.
(4) *Ann. der Phys. und Chemie*, nouv. série, t. **7**, p. 242 et 262.

renfermant un millième de diphénylamine, et s'en sert pour déterminer la quantité d'acide nitrique contenue dans la solution aqueuse, quand cette quantité est comprise entre 1 et 40 millioniémes AzO^3H.

Plus récemment, M. L. Spiegel (1) a cherché à faire le même dosage en opérant par comparaison directe, à l'aide de solutions titrées d'acide nitrique (à l'état de nitrate de potasse ?)

En opérant comme l'indique M. Spiegel dans son travail, j'ai trouvé que la sensibilité de la réaction laisse à désirer pour des solutions renfermant de $0^{gr},5$ à 2^{mgr} Az^2O^5 par litre, et que la teinte n'arrive à son maximum d'intensité qu'après une dizaine d'heures environ.

J'ai fait un certain nombre d'essais pour déterminer les conditions où il faut se placer pour obtenir la plus grande sensibilité de la réaction qui nous occupe.

D'abord, tous les oxydants donnant une coloration bleue avec une solution sulfurique de diphénylamine, il faut avant tout s'assurer que le liquide à analyser ne renferme pas d'autres oxydants que l'acide nitrique.

La coloration bleue n'est pas gênée par une petite quantité d'acide chlorhydrique, mais elle est altérée ou même détruite par les acides bromhydrique ou iodhydrique : le dosage colorimétrique ne sera donc pas possible en présence de ces derniers acides.

D'après M. Spiegel (*loc. cit.*, p. 50), les matières organiques n'ont pas d'influence sur l'intensité de la coloration produite. Je n'ai pas fait d'essais suivis à ce sujet, mais j'ai constaté que l'addition de quelques gouttes d'une solution renfermant 7,5 0/0 de dextrine commerciale, à un essai coloré par $0^{mgr}003$ d'anhydride nitrique, verdissait la teinte bleue primitive; après vingt-quatre heures, la liqueur était décolorée

L'intensité de la coloration bleue, qui se développe quand on verse une solution aqueuse d'acide nitrique ou d'un nitrate dans une solution sulfurique de diphénylamine, varie, pour une quantité déterminée d'oxydant, avec la proportion de diphénylamine et la concentration de l'acide sulfurique employé; on sait qu'avec un acide assez dilué elle ne se produit même plus du tout.

Pour les solutions très étendues d'acide nitrique ou de nitrates que l'on emploie dans ces essais colorimétriques, j'ai obtenu de très bons résultats en versant 1 centimètre cube de la solution

(1) Methoden fur Bestimmung der Salpetersäure im' Brunnenwasser (*Thèse inaugurale*, p. 49, Berlin, 1886).

aqueuse nitrique dans 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré renfermant 0gr,001 de diphénylamine.

Voici maintenant comment il convient d'opérer pour faire un dosage colorimétrique.

Dans un tube à essais de 15 centimètres, parfaitement propre, on met 5 centimètres cubes de la solution sulfurique de diphénylamine à 0gr,2 de base par litre d'acide sulfurique pur et concentré et 1 centimètre cube de la solution de nitrate à essayer (1); on agite et l'on observe la teinte bleue après un moment; cette teinte doit être assez claire. S'il n'en était pas ainsi, il faudrait étendre la solution de nitrate jusqu'à ce qu'un nouvel essai donne ce résultat. Avec un peu d'habitude, on arrive ainsi assez facilement à obtenir des solutions renfermant de 0mgr,5 à 5 milligrammes d'anhydride nitrique par litre, et même à juger approximativement de la quantité comprise entre ces limites. Pour déterminer cette quantité plus exactement, on fait une série d'essais avec des solutions titrées de nitrate de potasse contenues dans 10 flacons et renfermant respectivement 0mgr,5, 1, ..., 5 milligrammes Az^2O^5 (à l'état de nitrate) par litre; on compare alors, après une heure environ, la coloration obtenue avec la solution du nitrate à essayer et celles données par les solutions de nitrate de potasse pur. Les résultats ne sont comparables que si l'on opère aussi exactement que possible dans les mêmes conditions.

Avec des solutions renfermant de 0mgr,5 à 2mgr,5 d'anhydride nitrique par litre, on peut ainsi apprécier des différences de coloration dues à 0mgr,5 Az^2O^5; de 2mgr,5 à 5 ou 6 milligrammes, on ne peut plus guère observer de différence de coloration due à une différence inférieure à 1 milligramme d'anhydride nitrique par litre; au delà de 10 à 12 milligrammes d'anhydride nitrique par litre, les colorations bleues sont trop foncées pour pouvoir être utilisées.

Si en présence de l'acide nitrique à doser, se trouvait une quantité notable d'acide nitreux, on oxyderait ce dernier par le permanganate, et l'on déterminerait colorimétriquement l'acide nitrique total.

La méthode de dosage dont il vient d'être question dans cette note peut servir à évaluer de petites quantités d'acide nitrique dans les terres arables ou dans les eaux de drainage; mais il faut, dans ce cas, opérer sur un liquide parfaitement clair.

(1) M. L. Spiegel, *loc. cit.*, p. 50, emploie 2 centimètres d'une solution sulfurique de diphénylamine à 0gr,1 de base par litre d'acide concentré et 0cc,1 de la solution de nitrate à essayer

N° 152. — Formation thermique des sels des phénylène-diamines; par M. Léo VIGNON.

Les résultats relatifs à la paraphénylènediamine ont été communiqués à la Société chimique (1). Pour compléter l'étude commencée sur la formation thermique des sels des phénylène-diamines, j'ai l'honneur de publier aujourd'hui les données thermochimiques qui m'ont été fournies par les phénylène-diamines méta et ortho.

Métaphénylène-diamine. — Ce corps a été préparé, à l'état de pureté, par réduction de la métadinitrobenzine suivant la méthode connue.

On a répété, sur cette base, les mesures thermiques effectuées déjà sur la paraphénylène-diamine. La chaleur dégagée par la dissolution de la base dans l'eau (1 molécule dans 10 litres d'eau, vers 12°) a été mesurée, puis on a fait agir successivement sur la solution obtenue, dans le calorimètre, les acides chlorhydrique, sulfurique, acétique et oxalique, employés en proportions convenables pour former des sels basiques et des sels neutres.

Voici les résutats :

		cal	
$mC^6H^4(AzH^2)^2$ en grammes	$+ Aq = 10^{lit}$	$-\ 3,2$	
$mC^6H^4(AzH^2)^2$ dans 10^{lit} eau	$+ HCl$ dans 5^{lit} eau	$+\ 7,0$	sels diss.
»	$+ 2HCl$ dans 10^{lit} eau	$+11,7$	»
»	$+ \frac{1}{2}SO^4H^2$ dans 5^{lit} eau	$+\ 8,3$	»
»	$+ SO^4H^2$ dans 10^{lit} eau	$+14,2$	»
»	$+ CH^3,CO^2H$ dans 5^{lit} eau	$+\ 4,4$	»
»	$+ 2[CH^3,CO^2H]$ dans 10^{lit} eau	$+\ 6,0$	»
»	$+ \frac{1}{2}(COOH)^2$ dans 5^{lit} eau	$+\ 6,6$	»
»	$+ (COOH)^2$ dans 10^{lit} eau	$+\ 8,6$	»

Orthophénylène-diamine. — La méthode qui nous a le mieux réussi pour la préparation de ce corps, consiste à nitrer la benzaniline. On obtient environ 80 0/0 de dérivé paranitré et 20 0/0 d'ortho. Ce mélange a été soumis, dans un appareil distillatoire, à l'action d'une solution bouillante et concentrée de potasse. La vapeur d'eau entraîne de l'orthonitraniline, qui cristallise dans l'eau condensée en belles aiguilles jaunes fondant à 71°.

L'orthonitraniline a été réduite au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique. Après précipitation de l'étain par l'hydrogène sulfuré, la liqueur a été alcalinisée par la potasse, puis épuisée à l'éther. On a obtenu, après évaporation dans le vide de la liqueur

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. **50**, p. 155, 1888.

éthérée, l'orthophénylène-diamine en lamelles cristallines blanches, fondant à 104° (environ 50 0/0 du rendement théorique).

Mais cette base ne peut être traitée dans le calorimètre comme ses deux isomères. Si l'on essaye de prendre sa chaleur de dissolution et de neutralisation, en appliquant la méthode employée pour la para- et la métaphénylène-diamine, on constate qu'elle se dissout très lentement dans l'eau, et que les portions dissoutes s'oxydent rapidement en donnant des résines goudronneuses. En présence des acides, la dissolution est lente, imparfaite, le thermomètre monte pendant plus d'une heure, en même temps que des produits d'oxydation se déposent dans les parois du calorimètre.

Après de nombreux tâtonnements, je n'ai pu déterminer la chaleur de neutralisation de l'orthophénylène-diamine que par rapport à l'acide chlorhydrique, en ayant recours à la méthode indirecte, c'est-à-dire en faisant agir, dans le calorimètre, une solution de potasse sur le chlorhydrate de la diamine.

Une solution éthérée d'orthophénylène-diamine a été soumise à l'action d'un courant d'acide chlorhydrique pur et sec. Il s'est déposé un précipité cristallin blanc, légèrement teinté en rose, qui a été essoré et maintenu plusieurs jours dans la cloche à vide au-dessus de la chaux. Ce corps, soumis à l'analyse, renfermait

$$C^6H^4,(AzH^2)^2,3HCl,5H^2O.$$

On a pris la chaleur de dissolution dans l'eau ($Aq = 10^{lit}$, vers 18°) ; puis, sur le sel dissous, on a fait agir successivement 3 molécules de potasse ($KOH = 5^{lit}$) ; on a trouvé :

			cal	
$o.C^6H^4,(AzH^2)^2,3HCl,5H^2O + Aq = 10^{lit}$		....	$-8,2$	
»	»	$+1KOH$....	$+12,2$	base diss.
»	»	$+2KOH$....	$+22,8$	»
»	»	$+3KOH$....	$+29,0$	»

Sur les trois molécules d'HCl combinées à la diamine, l'une se trouve fixée à l'état de combinaison moléculaire. Nous avons vérifié, du reste, que la paraphénylène-diamine dissoute dans l'éther, saturée d'HCl, formait un chlorhydrate renfermant, après dessiccation dans le vide au-dessus de la chaux,

$$C^6H^4(AzH^2)^2,3HCl ;$$

tandis que, dans les mêmes conditions, la métaphénylène-diamine donne un dichlorhydrate et l'aniline un monochlorhydrate.

Si nous envisageons seulement les chaleurs dégagées par l'union

de l'orthophénylène-diamine avec les 2HCl de constitution, nous voyons que

$o.C^6H^4(AzH^2)^2$ dissous + 1er HCl dissous a dégagé..		13,7 — 6,7 = 7,0 cal
»	+ 2e HCl » ..	13,7 — 10,6 = 3,1

Ces résultats, joints à ceux que nous avons publiés antérieurement, nous permettent de comparer les trois diamines, au point de vue de leur chaleur de neutralisation par l'acide chlorhydrique; nous avons :

	1HCl.	2HCl.
	cal	cal
Orthophénylène-diamine............	7,0	10,1
Métaphénylène-diamine............	7,0	11,7
Paraphénylène-diamine............	8,8	14,7

On peut rapprocher, avec intérêt, ces chiffres de ceux qui ont été obtenus par MM. Berthelot et Werner, dans la mesure des chaleurs de neutralisation des trois acides oxybenzoïques et des trois phénols diatomiques dérivant de la benzine. Ces savants avaient déjà fait ressortir ce fait que, dans les dérivés bisubstitués de la benzine étudiés par eux, les dérivés ortho se distinguent nettement de leurs isomères méta et para par de moindres dégagements de chaleur. Nos recherches montrent que cette loi est également applicable aux trois diamines isomériques que nous avons étudiées.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie appliquée.)

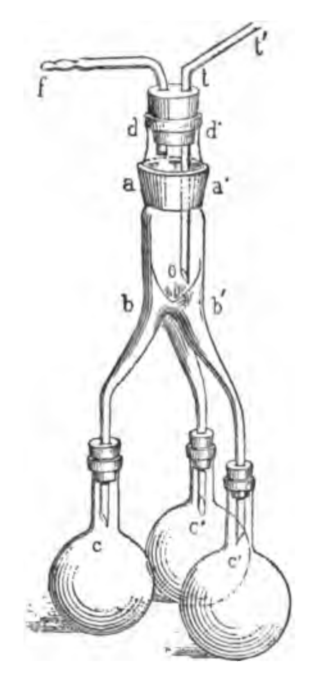
N° 153. — Sur un nouvel appareil à distillations fractionnées dans le vide; par M. Henri GAUTIER.

On a déjà imaginé un assez grand nombre d'appareils pour effectuer d'une manière continue des distillations fractionnées dans le vide. Parmi ceux-ci, l'appareil de MM. Gorboff et Kessler (1) et celui de M. Brühl (2), qui n'en est qu'une modification insignifiante, ne peuvent être employés que si l'on a affaire à des fractions d'un petit nombre de centimètres cubes; celui de M. Hanriot permet d'opérer sur de plus grandes quantités, mais sa manœuvre devient difficile lorsque les récipients sont déjà un peu chargés de liquide.

L'appareil qui est représenté par la figure ci-jointe et qui a été construit pour moi par M. Alvergniat, il y a deux ans, est d'un maniement assez commode et peut rendre, je crois, quelques services dans les laboratoires.

(1) Gorboff et Kessler, *D. ch. G.* t. **18**, p. 1363.
(2) Brühl, *Ibid.*, t. **21**, p. 3339.

Il se compose d'un tube en verre cylindrique *aa'bb'*, à la partie inférieure duquel on a soudé un certain nombre de tubes, de diamètre plus petit, se rendant aux différents récipients. Dans la partie supérieure *aa'*, on a rodé un second tube *dd'* que l'on ferme au moyen d'un bouchon de caoutchouc à deux trous ; l'un d'eux



est traversé par un tube *ott'* réuni à l'appareil distillatoire ; l'autre, par un tube *f* qui sert à faire le vide. Le rodage *aa'* étant bien graissé, un léger mouvement de rotation du tube qui porte les récipients permet de les amener successivement au-dessous de l'ouverture *o*, par laquelle s'échappe le liquide.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action du brome et du chlore sur les sels de tétréthylphosphonium ; O. MASON et J.-B. KIRKLAND (*Chem. Soc.*, t. **28**, p. 126). — L'auteur a obtenu par

l'addition directe du brome et du chlore aux sels de tétréthylphosphonium les composés suivants :

1° $P(C^2H^5)^4IBr^4$ (?), action du brome sur l'iodure, à froid, cristaux rouges instables à l'air.

2° $P(C^2H^5)^4IBr^2$, action de l'alcool sur le sel précédent, cristaux orangés stables.

3° $P(C^2H^5)^4ICl^4$, action du chlore sur l'iodure à 70°, masse cristalline jaune foncé instable.

4° $P(C^2H^4)^4ICl^2$, action de l'alcool sur le sel précédent, cristaux jaunes stables.

5° $P(C^2H^5)^4Br^7$, action à 110° du brome sur le bromure, cristaux rouges instables.

6° $P(C^2H^5)^4Br^3$, action de l'alcool sur le précédent ou sur le numéro 9, cristaux rouges stables.

7° $P(C^2H^5)^4Cl^3$, action du chlore à 110° sur le chlorure, instable.

8° $[P(C^2H^5)^4]SO^4Br^{22}$ (?), action du brome à froid sur le sulfate liquide rouge instable.

9° $[P(C^2H^5)^4]SO^4Br^{12}$, action du brome sur le sulfate à 110°, solide, instable.

10° $[P(C^2H^5)^4]SO^4Cl^4$, action du chlore sur le sulfate à 130°, solide jaune, instable. A. C.

Préparation des sels de triéthylsulfine, tétréthylphosphonium et bases analogues ; O. MASON et J.-B. KIRKLAND (*Chem. Soc.*, t. **28**, p. 135). — On obtient la triéthylsulfine en chauffant en tube scellé du soufre pulvérisé et de l'iodure d'éthyle dans les proportions théoriques, mais avec un léger excès d'iodure d'éthyle ; il faut chauffer à 180° pendant vingt-quatre heures. Le produit brut de la réaction est traité par l'eau et par un courant d'hydrogène sulfuré ; après avoir séparé le soufre qui se dépose, on sature l'acide iodhydrique par l'oxyde d'argent humide, et on a une solution d'oxyde de triéthylsulfine qu'on peut employer pour préparer tous les sels. Les rendements sont très satisfaisants.

Le même procédé s'applique parfaitement à la préparation de l'iodure de tétréthylphosphonium, et d'oxyde de triéthylsulfine, on emploie l'iodure d'éthyle et le phosphore dans la proportion d'un peu plus de sept molécules du premier pour un atome du second, les auteurs écrivent l'équation de la réaction de la manière suivante :

$$2P + 7C^2H^5I = P(C^2H^5)^4I^3 + P(C^2H^5)^3I^4,$$
$$P(C^2H^5)^4I^3 + H^2S = P(C^2H^5)^4I + 2IH + S,$$
$$P(C^2H^5)^3I^4 + H^2S + H^2O = P(C^2H^5)^3O + 4IH + S.$$

A. C.

Quelques dérivés de l'oxyde de tribenzylphosphine; N. COLLIE (*Chem. Soc.*, t. 28, p. 223). — Si l'on dissout l'oxyde de tribenzylphosphine dans l'acide sulfurique concentré, en ayant soin d'éviter toute élévation de température et qu'on ajoute ensuite avec précaution un excès d'acide nitrique fumant, on obtient, quand on précipite par l'eau, une matière solide, fusible vers 100°, et déflagrant à plus haute température en laissant un résidu charbonneux. Ce composé est un trinitrodérivé ; il a en effet pour formule $(C^7H^6AzO^2)^3PO$. L'acide chromique ne l'attaque pas, mais une solution alcaline et chaude de permanganate de potassium fournit de l'acide paranitrobenzoïque.

Quand on dissout l'oxyde de tribenzylphosphine dans l'acide sulfurique concentré, il ne se produit rien à une température inférieure à 100°, mais si on chauffe vers 150-170°, on obtient un acide sulfonique $(C^7H^6SO^3H)^2PO$, dont le sel de baryum est $(C^7H^6SO^3)^2Ba(C^7H^6SO^3H)PO$.

L'acide chlorhydrique est facilement absorbé et fournit le chlorhydrate $4(C^7H^7)^3PO,3HCl$.

Le chlorure d'acétyle donne le composé $(C^7H^7)^3POCH^3COCl$.

A. C.

Sur les acides citrique et aconitique; S. SKINNER et S. RUHEMANN (*Chem. Soc.*, t. 28, p. 235). — M. Pebal a obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide citrique, un composé $C^6H^6O^5Cl^2$ qu'il appelle chlorure de chlorocitryle ; l'action de l'aniline sur ce composé lui a fourni un dérivé aconitique.

Les auteurs ont cherché à élucider la constitution de ce chlorure. L'action de l'eau sur ce composé reproduit intégralement de l'acide citrique, mais si on le chauffe à 125°, il perd une molécule d'acide chlorhydrique, et on obtient du chlorure d'aconityle. L'action de l'aniline fournit une anilanilide dont la formule d'après Pebal est :

$$C^6H^5\text{-}Az\left\langle\begin{array}{l}CO\text{-}CH\\ \quad\;\;\|\\ CO\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}COAzHC^6H^5\end{array}\right..$$

L'orthotoluidine agit exactement de la même manière.

L'action de la potasse fournit le sel d'un acide aconitylanilcarbonique $C^6H^5Az\left\langle\begin{array}{l}CO\text{-}CH\\ \quad\;\;\|\\ CO\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}COOH\end{array}\right.$ qui fournit facilement un dérivé pyrrolique.

Trois formules seulement sont possibles pour le chlorure :

$$\begin{array}{ccc} CH^2\text{-}COCl & CH\text{-}COCl & CH^2\text{-}COCl \\ | & \| & | \\ OH\text{-}C\text{-}COCl\ , & C\text{-}COCl\ , & ClC\text{-}COOH\ . \\ | & | & | \\ CH^2\text{-}COOH & CH^2COOH & CH^2\text{-}COOH \\ \text{I.} & \text{II.} & \text{III.} \end{array}$$

Les formules I et II ne sont pas acceptables d'après ce qui précède ; seule la formule III rend compte de l'action de l'eau et de la formation du chlorure d'itaconyle par la chaleur.

L'équation représentant l'action de l'aniline et de la toluidine devient alors :

$$\begin{array}{c} CH^2\text{-}COCl \\ | \\ COOH\text{-}CCl\text{-}CH^2\text{-}COOH \end{array} + 4RAzH^2 = RAz\begin{array}{l} \diagup CO\text{-}CH \\ \qquad\ \ \| \\ \diagdown CO\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}COAzHR \end{array} .$$

que justifie la formation d'un dérivé pyrrolique. Il ne reste plus qu'à décider entre les deux formules :

$$\begin{array}{l} CH\text{-}CO\diagdown \\ \| \qquad\quad \rangle AzC^6H^5 \\ C\text{—}CO\diagup \\ | \\ CH^2\text{-}COOH \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} CH^2\text{-}CO\diagdown \\ | \qquad\quad \rangle AzC^6H^5 \\ C\text{—}CO\diagup \\ \| \\ CH\text{-}CO^2H \end{array} ,$$

pour l'acide formé par l'action de la potasse sur l'anilanilide. La première de ces deux formules est la seule acceptable d'après les recherches de M. Pebal. A. C.

Action du chloroforme et de la potasse alcoolique sur les hydrazines (*suite*); **S. RUHEMANN** (*Chem. Soc.*, t. **58**, p. 242). — L'auteur a montré précédemment (*Trans.* 1888, p. 850) que par l'action de la potasse alcoolique et du chloroforme sur la phénylhydrazine, on peut obtenir une base qui a pour formule brute $C^{14}H^{12}Az^4$.

Le meilleur procédé de préparation consiste à ajouter la potasse alcoolique à une solution de phénylhydrazine dans l'alcool et le chloroforme.

L'auteur admet aujourd'hui la constitution suivante pour cette base, qu'il appelle diphényltétrazine

$$\begin{array}{c} Az \\ C^6H^5.Az\diagup \quad \diagdown CH \\ HC\diagdown \quad \diagup Az.C^6H^5 \\ Az \end{array}$$

La formation de ce corps s'expliquerait facilement en passant par l'isonitrile hypothétique C^6H^5-AzH-Az≡C

$$\begin{array}{ccc} C^6H^5.AzH\diagup\overset{Az}{}\diagdown C & & C^6H^5.Az\diagup\overset{Az}{}\diagdown CH \\ & = & \\ C\diagdown\underset{Az}{}\diagup AzH.C^6H^5 & & HC\diagdown\underset{Az}{}\diagup Az.C^6H^5 \end{array}$$

le noyau hypothétique la *tétrazine* étant

$$\begin{array}{c} Az \\ HAz\diagup\quad\diagdown HC \\ HC\diagdown\quad\diagup AzH \\ Az \end{array}$$

La diphényltétrazine est une base faible, mono-acide dont le chlorhydrate est $(C^{14}H^{12}Az^4)HCl$ et le chloroplatinate

$$(C^{14}H^{12}Az^4)^2H^2PtCl^6.$$

En chauffant la base à 100° pendant quelques heures avec de l'iodure de méthyle, on obtient un composé fusible à 214°, facilement soluble dans l'alcool : c'est l'iodométhylate de diphényltétrazine $C^{14}H^{12}Az^2.ICH^3$.

Le chlorure d'argent transforme cet iodure en chlorure

$$C^{14}H^{12}Az^4CH^3Cl,$$

fusible à 244° ; ce dernier corps fournit le chloroplatinate

$$(C^{14}H^{12}Az^4,CH^3Cl)^2PtCl^4.$$

L'action du brome en grand excès sur la diphényltétrazine donne un dérivé tribromé qui se décompose sans fondre vers 224°.

Enfin, en se servant de *paratolylhydrazine* au lieu de phénylhydrazine, on obtient, par l'action de la potasse alcoolique et du chloroforme, la *paraditolyltétrazine*, fusible à 185° ; il se forme en même temps la *formylparatolylhydrazine* CH^3-C^6H^4-AzH-AzH-CHO, fusible à 164°. A. C.

Action de l'acétamide sur la phénanthraquinone ; A.-T. MASON (*Chem. Soc.*, t. **28**, p. 107). — Il se forme un composé $(C^{14}H^8)^2Az^2$ probablement identique avec celui obtenu par Sommaruga dans l'action de l'ammoniaque alcoolique sur la phénanthraquinone, et par Japp et Burton par distillation du nitroditolane sur la chaux sodée ; ces derniers auteurs l'ont appelée tétraphénylène-azine, ce serait donc d'après la nomenclature de M. Widman la diphénanthrapiazine. A. C.

Recherches sur la constitution des azo et diazo dérivés composés de la naphtaline de la série β (*suite*); **R. MELDOLA** et **G.-T. MORGAN** (*Chem. Soc.*, t. **28**, p. 114). — Les azo dérivés du β-naphtol, de même que ceux de l'α-naphtol, contiennent un atome d'hydrogène facilement remplaçable par un radical acide; il serait très important de savoir si cet hydrogène est uni à l'oxygène ou à l'azote. C'est pour apporter quelques données sur ce sujet que les auteurs ont entrepris les recherches suivantes.

Benzoate de benzène-azo-β-naphtyle $C^6H^5.Az^2\text{-}C^{10}H^6OC^7H^6O$ (β). — Le meilleur procédé de préparation de ce corps consiste à mélanger le benzène-azo-β-naphtol avec son poids de benzoate de sodium sec et finement pulvérisé, et d'ajouter la quantité de chlorure de benzoyle juste nécessaire pour rendre le mélange pâteux. On chauffe ensuite dans une fiole, au bain-marie; la réaction commence immédiatement et se termine en une heure. On épuise ensuite par l'eau jusqu'à ce que tout l'acide benzoïque soit dissous; on ne peut laver ni à l'ammoniaque étendue, ni avec les carbonates alcalins. La substance purifiée par dissolution dans le chloroforme fond à 125°.

Benzoate de métanitrobenzène-azo-β-naphtyle

$$(m)AzO^2(C^6H^4)Az^2.C^6H^{10}OC^7H^6O.$$

La métanitrobenzène-azo-β-naphtylamine, fusible à 182°, est fondue avec un excès d'acide benzoïque, et le mélange fondu additionné en quantité théorique de nitrite de sodium sec. On lave à l'eau pour enlever l'acide benzoïque, et dans ce cas on peut se servir d'ammoniaque étendue, sans décomposition. La substance, purifiée par cristallisation dans l'acide acétique cristallisable, fond à 171°. La réaction est tout à fait analogue à celle qui fournit les dérivés acétylés

$$C^{10}H^6<^{Az^2C^6H^4AzO^2}_{AzH^2} + AzO^2Na + 2C^7H^6OOH = C^6H^{10}<^{Az^2C^6H^4AzO^2}_{OC^7H^5O} + C^7H^5OONa + Az^2 + 2H^2O.$$

On peut également arriver à ce résultat par l'action du chlorure de benzoyle et du benzoate de sodium sur le métanitrobenzène-azo-β-naphtol. Ce procédé est même préférable; il faut chauffer quatre ou cinq heures jusqu'à la température d'ébullition du chlorure de benzoyle.

Réduction des azo dérivés du β-naphtol contenant des radicaux acides. — Pour avoir quelques indications sur la fonction de l'hydrogène remplaçable par un radical acide, on soumet les dérivés acétylés et benzoylés à l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique,

ou à celle du chlorure d'étain. D'après les hypothèses actuelles sur la constitution des azo dérivés du β-naphtol, le dérivé acétylé doit avoir une des trois formules :

$$C^{10}H^6\begin{cases}Az^2C^6H^5\\OC^2H^3O\end{cases},\quad C^{10}H^6\left\langle\begin{array}{c}Az(C^2H^3O)\\O\end{array}\right\rangle AzC^6H^5,\quad C^{10}H^6\begin{cases}O\\Az\text{-}Az(C^2H^3O)C^6H^5.\end{cases}$$

I. II. III.

Une réduction complète, sans élimination du groupe acétyle, conduirait suivant les cas à :

1° De l'aniline et de l'α-amido-β-naphtylacétate ;

2° Aniline et α-acétamido-β-naphtol ;

3° Acétanilide et α-amido-β-naphtol.

La formule (III) doit être rejetée, car il ne se produit pas d'acétanilide.

Les formules I et II peuvent être bonnes toutes les deux, car elles mènent en définitive au même α-amido-β-naphtol par réduction complète.

On obtient, comme produit de cette hydrogénation, suivant les conditions dans lesquelles on opère :

De l'aniline et :

1° Par hydrogénation violente au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique, de l'α-amido-β-naphtol ; il se produit en même temps un peu du dérivé mono-acétylé du diamidohydroxynaphtylphényle

$$AzH^2\text{-}C^6H^4\text{-}C^{10}H^5\begin{cases}AzHOC^2H^3(\alpha)\\OH(\beta)\end{cases}.$$

2° Par réduction en solution alcoolique froide, au moyen du chlorure d'étain. Le produit principal est ce même dérivé acétylé, et il se forme un peu de α-amido-β-naphtol.

3° Enfin en solution alcoolique chaude, au moyen du chlorure d'étain, il se forme un mélange de deux bases.

La réaction est tout à fait parallèle avec les dérivés benzoylés.

Les auteurs concluent que le radical acétyle ou benzoyle introduit dans ces molécules, prend la place d'un hydrogène relié à l'oxygène et non pas à l'azote. Cela est démontré par la facilité avec laquelle ce radical est déplacé pendant la réaction et par l'absence d'acétanilide et de benzanilide dans les produits de la réaction.

La transposition du radical, de l'oxygène sur l'azote dans la base naphtylphénylée, est le résultat d'une transposition intramoléculaire dans la position ortho, par l'intermédiaire d'une anhydrobase. A. E.

Dérivés de la piazine ; T. MASON (*Chem. Soc.*, t. **28**, p. 97). — L'auteur a précédemment décrit des dérivés de condensation de l'éthylène-diamine, qu'il a appelé *piazines*, le composé le plus simple de cette série étant le composé hypothétique, la piazine

```
         Az
    CH //|\ CH
      ||  | ||
    CH \ | / CH
         Az
```

et son hexahydrure

```
        AzH
   CH² /   \ CH²
       |    |
   CH² \   / CH²
        AzH
```

la diéthylène-diamine.

Les premiers dérivés préparés étaient la *dihydrophénanthrapiazine* et la *dihydrodiphénylpiazine*, obtenus respectivement par l'action de l'éthylène-diamine sur la phénanthraquinone et le benzile. L'auteur a reconnu que le premier de ces composés, qui est d'une stabilité remarquable et n'est pas altéré par les acides, même concentrés et à chaud, contrairement à ce qui arrive pour les hydrures de cette série, est en réalité la *phénanthrapiazine*, et non pas son hydrure ; sa formule est alors la suivante :

```
              Az
   C⁶H⁴-C //|\ CH
    |    ||  | ||
   C⁶H⁴-C \ | / CH
              Az
```

la réaction qui donne naissance à cette base se fait avec dégagement d'hydrogène.

Diphénylpiazine. — S'obtient en chauffant à 200-205° le dihydrure de diphénylpiazine ; fond à 118-119° et distille presque sans décomposition à 340° ; c'est une base faible, que l'eau précipite de ses solutions acides.

Chloroplatinate $(C^{16}H^{12}Az^{2})^{2}H^{2}PtCl^{6}$. — Longues aiguilles jaunes, s'obtient en traitant une solution alcoolique de la base par l'acide chlorhydrique et le chlorure de platine.

Dinitrodiphénylpiazine $C^{16}H^{10}Az^{4}O^{4}$. — Se prépare en chauffant une solution de la base dans l'acide nitrique concentré, au bain-marie. C'est une poudre jaune amorphe qu'il n'a pas été possible d'obtenir à l'état cristallisé ; seulement soluble dans l'alcool chaud, peu soluble dans l'éther et la benzine, insoluble dans l'eau et l'éther

de pétrole. L'hydrogénation au moyen du sodium dans une solution dans l'alcool amylique bouillant fournit l'*hexahydrure de diphénylpiazine* fusible à 122-123° ; c'est une base énergique soluble dans l'alcool et la benzine, insoluble dans l'eau.

Chlorhydrate $C^{16}H^{18}Az^{2}(HCl)^{2}$. — Longues aiguilles blanches fondant au delà de 310°.

Chloroplatinate $(C^{16}H^{18}Az^{2})H^{2}PtCl^{6} + 0,5H^{2}O$. — Poudre cristalline jaune.

Dérivé nitrosé $C^{16}H^{16}Az^{6}O^{4}$, obtenu par l'action du nitrite de potassium sur une solution chlorhydrique de la base. Prismes d'un jaune pâle, fusibles à 142-143°; la constitution probable est la suivante :

```
             Az-AzO
           /        \
C6H5-CH                CH-AzOH
   |                      |
C6H5-CH                CH-AzOH
           \        /
             Az-AzO
```

L'iodure de méthyle fournit avec cet hexahydrure un iodhydrate $C^{18}H^{23}Az^{2}I$; qui fournit une base énergique, la (1.4) *diméthyl* (2.3) *diphényltétrahydropiazine*

```
              Az(CH3)
            /   4    \
C6H5-CH  3             5  CH2
   |                        |
C6H5-CH  2             6  CH2
            \   1    /
              Az(CH3)
```

c'est une base fusible à 263-264°.

Chloroplatinate $(C^{18}H^{22}Az^{2})^{3}2HCl(PtCl^{4})^{2} + 8H^{2}O$ (? ?). — En même temps que l'hexahydrure précédent, on obtient dans l'hydrogénation un second hexahydrure fusible à 108-109° ; l'auteur appelle le premier α et le second β, les propriétés de ces deux hexahydrures sont très voisines. Le *chlorhydrate* β a pour formule $C^{16}H^{18}Az^{2}(HCl)^{2}$, le chloroplatinate $C^{16}H^{18}Az^{2}.H^{2}PtCl^{6} + 2H^{2}O$.

A. C.

Nouvelle synthèse et constitution probable de l'amméline $C^{3}H^{5}Az^{5}O$; **A. SMOLKA** et **A. FRIEDREICH** (*Mon. f. Ch.*, t. **9**, p. 701). — Lorsqu'on chauffe un mélange d'urée et de dicyanodiamide, la masse commence à fondre à 132°, donne à 150° un liquide limpide, puis se trouble à 155° en dégageant de l'ammoniaque; ce dégagement devient tumultueux vers 170° et cesse à 180° : en laissant alors refroidir le produit et en le reprenant par l'eau chaude, on obtient un résidu blanc, insoluble, qui a été caractérisé par l'analyse et par ses réactions

comme étant l'*ammêline* $C^3H^5Az^5O$. La réaction peut donc être exprimée par l'équation

$$C^2H^4Az^4 + CH^4Az^2O = AzH^3 + C^3H^5Az^5O.$$

Supposant que dans cette réaction l'urée se convertit tout d'abord en acide cyanurique, les auteurs ont été conduits à tenter la même synthèse au moyen de la dicyanodiamide et de l'acide cyanurique; ils ont, en effet, constaté dans ces conditions la formation de l'amméline, suivant l'équation :

$$C^2H^4Az^4 + CAzHO = C^3H^5Az^5O.$$

Cette réaction peut s'interpréter par les deux schémas suivants :

$$Az{\equiv}C\text{-}AzH\text{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ AzH}{\diagdown AzH^2}} + COAzH = Az{\equiv}C\text{-}AzH\text{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ AzH}{\diagdown AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2}},$$

$$COAzH + Az{\equiv}C\text{-}AzH\text{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ AzH}{\diagdown AzH^2}} = CO{=}Az\text{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ AzH}{\diagdown AzH\text{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ AzH}{\diagdown AzH^2}}}},$$

qui font de l'amméline, le premier une carbamine-dicyanodiamide; le second un carbonylbiguanide.

Les auteurs penchent pour la première interprétation, en s'appuyant sur ce fait, que l'amméline n'est pas comme les biguanides une base puissante donnant des dérivés avec les sels de cuivre, de cobalt, etc.

Si cette hypothèse est exacte, il en résulte que l'acide mélanurénique, qui se produit pendant l'action de l'acide sulfurique sur l'amméline suivant l'équation

$$C^3H^5Az^5O + H^2O = AzH^3 + C^3H^4Az^4O^2,$$

doit être lui-même envisagé comme un acide dicyanamido-carbonique

$$Az{\equiv}C\text{-}AzH\text{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/ AzH}{\diagdown AzH\text{-}CO\text{-}OH}}.$$

AD. F.

Recherches sur la constitution des alcaloïdes du quinquina (I). **La cinchonine; Zd. H. SKRAUP** (*Mon. f. Ch.*, t. **9**, p. 783-828). — L'auteur a indiqué rapidement dans un mémoire antérieur (*Bull. Soc. Chim.* t. **47**, p. 731) la composition de quelques-uns des corps qu'il est parvenu à extraire des produits sirupeux de l'oxydation de la cinchonine par l'acide chromique. Il complète aujourd'hui ses indications sur ce sujet.

Le produit brut de l'oxydation est traité par l'ammoniaque, qui précipite le chrome en solution, puis privé par la baryte d'ammoniaque et d'acide sulfurique, enfin additionné de sulfate de cuivre :

le précipité est formé de cinchoninate de cuivre et de sulfate de baryum. Le liquide filtré est neutralisé par la baryte et concentré à consistance sirupeuse.

Les produits sirupeux ainsi obtenus renferment une certaine quantité de chlorures minéraux. On les traite comme il suit :

Le sirop est étendu d'assez d'eau pour donner une solution parfaitement fluide à chaud, puis mélangé bouillant avec deux volumes et demi d'alcool : on obtient ainsi un précipité oléagineux qui devient semi-solide à froid et qui entraine à peu près tous les sels de baryte : la solution alcoolique est, au contraire, exempte de sels barytiques.

Portion insoluble dans l'alcool. — Ce produit est redissous dans l'eau; la solution est privée de baryte par l'acide sulfurique, puis de chlore par l'oxyde d'argent; on élimine l'excès d'argent par l'acide sulfhydrique, et, après avoir chassé l'excès de ce réactif, on fait bouillir la liqueur avec du carbonate de plomb; on filtre. on concentre et on précipite par l'alcool. On obtient ainsi un sel de plomb oléagineux, qui, après de nombreux lavages à l'alcool, finit par se transformer en flocons amorphes répondant à la formule $(C^8H^{12}AzO^4)^2Pb$. Ce sel constitue une poudre d'un blanc jaunâtre, inodore, présentant une réaction acide et une saveur sucrée nauséabonde; il est soluble dans l'eau en toutes proportions, insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide correspondant, appelé par l'auteur *acide cincholeuponique,* est une poudre hygroscopique, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, ayant pour formule $C^8H^{13}AzO^4$. Régénéré de son dérivé nitrosé (voy. plus loin), il cristallise en grands prismes, paraissant orthorhombiques et renfermant $C^8H^{13}AzO^4 + HO^2$; séché à l'air, il fond à 125-127°; séché à 120°, il fond à 221-222° en se décomposant.

L'acide cincholeuponique fonctionne comme monobasique. Le mélange chromique, l'amalgame de sodium, l'acide sulfurique sont sans action sur lui; le permanganate l'attaque avec formation d'une base volatile; le brome, en présence de l'eau, le convertit à haute température en produits résineux; le perchlorure de phosphore, l'acide iodhydrique, la potasse ne l'attaquent qu'à des températures très élevées, en donnant des produits qui n'ont pas encore été étudiés.

Le sel de plomb précédent, chauffé à 120-130° avec l'anhydride acétique, fournit un produit amorphe, soluble dans l'eau, et qui, par un contact prolongé avec de l'alcool, finit par cristalliser :

ce sel donne à l'analyse des chiffres s'accordant avec les deux formules

$C^8H^{10}(C^2H^3O)AzO^4Pb+2H^2O$ et $[C^8H^{11}(C^2H^3O)AzO^4]^2Pb+PbO+4H^2O$.

L'acide correspondant est amorphe, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

Distillé avec la poudre de zinc, le cincholeuponate de plomb donne une très petite quantité de bases, formées d'un mélange de pyridine et d'un homologue (picoline?) de cet alcaloïde.

En traitant par un mélange de nitrite de sodium et d'acide chlorhydrique le sel de plomb ou de baryum de l'acide cincholeuponique, on obtient un *dérivé nitrosé* de cet acide. Pour isoler celui-ci, on épuise par l'éther, à 15 ou 20 reprises, le produit de la réaction; l'extrait éthéré est redissous dans l'eau, la solution aqueuse neutralisée par la baryte, filtrée et précipitée par l'alcool. Le sel barytique insoluble est redissous dans l'eau, additionné d'acétate de plomb, qui précipite une impureté, et enfin décomposé par l'acide sulfurique; la solution filtrée abandonne à la longue, par la concentration, des cristaux blancs ayant pour formule $C^8H^{12}Az^2O^5$.

Ce corps se présente en lamelles ou en prismes épais, appartenant au système orthorhombique, fusibles à 161-163°, très solubles dans l'eau chaude, assez solubles dans l'alcool, peu solubles dans les acides minéraux.

Ce dérivé fournit un sel de baryum, poudre blanche terreuse, déliquescente, insoluble dans l'alcool, et ayant pour composition $C^8H^{10}Az^2O^5Ba$. La solution aqueuse de ce sel présente les réactions suivantes : nitrate d'argent, précipité blanc, floconneux, devenant rapidement pulvérulent; acétate de cuivre, précipité floconneux d'un bleu verdâtre, devenant peu à peu cristallin; nitrate de cobalt, rien; nitrate de cadmium, rien; acétate de plomb, précipité floconneux blanc, soluble dans un excès de réactif.

Le dérivé nitrosé de l'acide cincholeuponique fournit par l'anhydride acétique un sirop incristallisable.

Il se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré avec dégagement de vapeurs nitreuses; la solution ainsi obtenue fournit par évaporation des lamelles d'apparence quadratique, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, et ayant pour formule $C^8H^{13}AzO^4.HCl$. Ce *chlorhydrate* présente le pouvoir rotatoire : $\alpha_D = +34°,4$; il se ramollit à 180° et fond en se décomposant à 192-194°. Il est sans action sur les sels d'or et d'argent, sur la liqueur de Fehling; il ne précipite pas par le chlorure mercurique. Traité successivement

par un excès d'oxyde d'argent, puis par l'hydrogène sulfuré, il fournit l'acide cincholeuponique cristallisé.

Portion soluble dans l'alcool. — Ce produit renferme encore une certaine quantité d'acides cinchoninique et cincholeuponique, outre une série de bases dont deux ont pu être isolées. Pour obtenir ces bases, on évapore le produit brut à consistance sirupeuse, on le reprend par 4 volumes d'eau, et on le soumet à la précipitation par le chlorure d'or.

On obtient ainsi un précipité oléagineux que l'on décompose par l'acide sulfureux : la solution chlorhydrique provenant de ce chloraurate est alors précipitée par le chlorure de platine : il se dépose du chloroplatinate de *cynurine*, mélangé d'acide cinchoninique.

Les eaux-mères du chloraurate oléagineux sont privées d'or par l'acide sulfureux, puis concentrées à sirop, et enfin additionnées de nouveau de chlorure d'or : on obtient ainsi, à l'état cristallin, du chloraurate de *cincholeupone*.

Le *chlorhydrate* de cincholeupone $C^9H^{17}AzO^2.HCl$ cristallise en lamelles ou en prismes orthorhombiques, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'acide chlorhydrique, insolubles dans l'éther, et fusibles avec décomposition à 198-200°. Il dévie à gauche, d'une quantité très faible, le plan de polarisation.

Le *sulfate* cristallise en lamelles; il est moins soluble que le chlorhydrate.

Le *chloraurate* $C^9H^{17}AzO^2.HCl.AuCl^3$ forme des lamelles jaunes, brillantes, très solubles dans l'alcool et dans l'eau tiède, peu solubles dans l'eau froide; il se réduit par l'ébullition de sa solution; il fond en se décomposant à 203°.

Le *chloroplatinate* $(C^9H^{17}AzO^2.HCl)^2PtCl^4 + 3,5.H^2O$ se présente en grands prismes orthorhombiques, très solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool.

Le *chloromercurate* forme des prismes courts, très solubles dans l'eau.

La cincholeupone elle-même n'a pas été préparée à l'état de pureté. Cette base ne se combine pas avec l'acide carbonique. Elle donne avec la phénylhydrazine, l'hydroxylamine et l'amalgame de sodium des produits qui n'ont pu être purifiés; le brome, les chlorures de phosphore la transforment en matières amorphes; l'acide iodhydrique est sans action sur elle. Oxydée par une solution concentrée et bouillante d'acide chromique, elle se transforme en acide cincholeuponique.

La distillation du chlorhydrate de cincholeupone avec la poudre de zinc fournit de la *β-éthylpyridine*, bouillant à 160-165°.

L'action de l'anhydride acétique transforme ce même chlorhydrate en grands cristaux incolores, orthorhombiques, fusibles à 121° et renfermant $C^9H^{16}AzO^2(C^2H^3O)$. Le dérivé est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; ses solutions sont acides; il paraît fonctionner comme acide monobasique. La solution sodique donne avec le nitrate d'argent un précipité jaune cristallin ayant pour composition $C^9H^{15}AzO^2(C^2H^3O)Ag$. Chauffé avec l'iodure de méthyle, ce sel d'argent donne un produit cristallisé qui, soumis à l'action successive du chlorure d'argent, puis du chlorure d'or, donne un sel double en houppes peu solubles et renfermant $C^9H^{15}AzO^2(CH^3)^2.HCl.AuCl^3$.

En traitant par le nitrite de sodium et l'acide chlorhydrique le chlorhydrate de cincholeupone, on obtient une huile soluble dans l'éther et présentant la fonction acide : ce dérivé peut être purifié par transformation en sel de calcium; régénéré de ce dernier, il cristallise en lamelles fusibles à 83-84° et ayant pour formule $C^9H^{16}(AzO)AzO^2$.

Le sel calcique correspondant $[C^9H^{15}(AzO)AzO^2]^2Ca + 2H^2O$ forme des prismes blancs.

Des faits qui précèdent, l'auteur conclut que l'acide cincholeuponique se forme dans l'oxydation de la cinchonine aux dépens de la cincholeupone; il attribue à ces deux corps les formules de structure

```
        H²                              H²
 H² /\ <H                        H² /\ <H
   |  |<C²H⁵                        |  |<CO²H
   |  | CO²H          et            |  | CO²H
 H² \/ <CH³                      H² \/ <CH³
    AzH                              AzH
 Cincholeupone.             Acide cincholeuponique.
```

et admet qu'ils prennent naissance dans l'oxydation de la « seconde moitié » de la cinchonine, c'est-à-dire de la partie de la molécule qui n'est pas convertie par oxydation en acide cinchoninique.

Quant à la cynurine $C^9H^7AzO^2$, elle serait due à une réaction secondaire. AD. F.

Bases obtenues par l'action de la potasse sur les produits d'addition alcoylhalogénés de la papavérine; A. STRANSKY (*Mon. f. Ch.*, t. **9**, p. 751-762). — Le *bromure d'éthylpapavérine* $C^{20}H^{21}AzO^4.C^2H^5Br$ s'obtient par l'union directe de la papavérine et du bromure d'éthyle : c'est une masse cristalline blanche. Chauffé avec la potasse aqueuse, il donne une huile brunâtre, épaisse, semi-résineuse, qui par refroidissement et par l'agitation, se prend en une masse cristalline; on

purifie par cristallisation dans l'eau et dans l'alcool faible. On obtient finalement des cristaux fusibles à 72° et ayant pour composition $C^{20}H^{21}AzO^4.C^2H^5{}^2O$.

Ce corps est très soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther; il présente une réaction alcaline. Par dissolution dans les acides, il donne les sels d'éthylpapavérine.

Le *chlorure* $C^{20}H^{21}AzO^4.C^2H^5Cl$ forme de belles aiguilles rhombiques, fusibles à 90°.

Le *chloroplatinate* $(C^{20}H^{21}AzO^4.C^2H^5Cl)^2PtCl^4$ est en cristaux tabulaires oranges, solubles dans l'eau chaude.

Le *picrate* $C^{20}H^{21}AzO^4.C^2H^5.C^6H^2(AzO^2)^3$ cristallise en lamelles prismatiques d'un jaune clair, fusibles à 175°.

Le [illegible] $(C^{20}H^{21}AzO^4.C^2H^5)^2Cr^2O^7$ se présente en lamelles microscopiques orangées, fusibles à 7[illegible]°.

Le chlorure de benzyl-papavérine $C^{20}H^{21}AzO^4.C^7H^7Cl$, chauffé dans un appareil à reflux avec la potasse aqueuse, donne une masse résineuse [illegible] après [illegible] à l'eau, [illegible] et ayant pour formule $C^{20}H^{21}AzO^4$ [illegible]. Ce corps présente une réaction alcaline; il est très soluble dans l'éther, l'alcool et l'eau bouillante. Il forme par l'action des acides les sels de benzylpapavérine.

Le [illegible] forme de beaux cristaux qui s'altèrent rapidement à l'air.

Le [illegible] $C^{20}H^{21}AzO^4$ [illegible] est un précipité [illegible].

Le [illegible] $C^{20}H^{21}AzO^4$ [illegible] cristallise en belles lamelles [illegible] à 8[illegible]°.

Le [illegible] $C^{20}H^{21}AzO^4$ [illegible] forme des lamelles [illegible].

L'[illegible] $C^{20}H^{21}AzO^4.CH^3I$ [illegible] par la potasse [illegible] qui se [illegible] en cristaux [illegible] $C^{20}H^{21}AzO^4.CH^3OH$. [illegible] les sels de méthyl-papavérine.

Le [illegible] $C^{20}H^{21}AzO^4$ [illegible] forme de longues aiguilles blanches [illegible].

Le [illegible] $C^{20}H^{21}AzO^4$ [illegible] se présente en [illegible].

Le [illegible] $C^{20}H^{21}AzO^4$ [illegible] cristallise en aiguilles [illegible].

Le [illegible] $C^{20}H^{21}AzO^4$ [illegible] forme de belles lamelles [illegible].

Recherches sur la papavérine. (VIII); **G. GOLDSCHMIEDT** (*Mon. f. Ch.*, t. **9**, p. 762.) — L'auteur a annoncé dans un travail antérieur (*Bull. Soc. chim.*, t. **50**, p. 427) que l'on peut dériver de la papavérine un acide ayant pour formule $C^{10}H^{10}O^{6}$, et qu'il avait envisagé comme identique avec l'acide hémipinique.

Une comparaison, directe entre les propriétés de l'acide hémipinique provenant de la narcotine et celles de l'acide obtenu au moyen de la papavérine, a montré que ces deux acides sont en réalité isomériques : voici un résumé de leurs propriétés.

L'acide hémipinique de la narcotine cristallise dans le système clinorhombique avec 2 mol. d'eau; chauffé avec précaution, il fond en tube ouvert à 160-161° et en tube scellé à 156-158°; chauffé très brusquement, il ne fond qu'à 182°. Son anhydride fond à 166-167°; son éthylimide à 96°. En solution à 1 0/0, il présente les réactions suivantes : chlorure ferrique, précipité orangé; nitrate d'argent en excès, précipité peu soluble devenant cristallin à l'ébullition.

L'acide hémipinique de la papavérine (méta-hémipinique) cristallise dans le système orthorhombique avec 2 mol. d'eau; chauffé avec précaution, il fond en tube ouvert à 174-175°, et en tube scellé à 172-173°,5; chauffé très brusquement, il fond à 194°. Son anhydride fond à 175°; son éthylimide à 230°. En solution à 1 0/0, il donne avec le chlorure ferrique un précipité rouge-cinabre et avec le nitrate d'argent un précipité cristallin à froid, soluble à chaud. AD. F.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

Sur le titrage des soudes caustiques industrielles et l'avantage qu'il y a à employer de la soude caustique pure dans la fabrication des pâtes à papier; C. CROSS et **E. BEVAN** (*Soc. chem. Ind.*, 1889, p. 252). — En examinant un certain nombre d'échantillons de soude caustique employés dans les fabriques de pâtes à papier, les auteurs ont observé que, suivant le témoin dont on se sert, on arrivait à des résultats très différents. Ainsi, un échantillon qui, avec le tournesol, titrait 60.75 0/0, donnait, avec le méthylorange, un titre correspondant à 64.70 0/0. Ils trouvèrent plus tard que cette différence était due à ce que le produit renfermait environ 3 0/0 d'alumine.

Lorsqu'on titre à chaud, en présence du tournesol, une soude caustique contenant de l'alumine, on observe la fin de l'opération quand tout l'alcali a été saturé par l'acide et lorsque l'alumine commence à se redissoudre, le sulfate d'alumine étant acide au tournesol. Au contraire, lorsque l'on emploie le méthyl-orange, on voit la fin de l'opération, non pas quand toute la soude est saturée, mais seulement plus tard, lorsque la totalité de l'alumine précipitée d'abord est redissoute, le sulfate d'alumine n'ayant aucune action sur le méthyl-orange.

Il résulte de cette observation qu'on peut doser l'alumine au moyen d'une liqueur titrée d'acide sulfurique en présence du méthyl-orange. L'idée n'est pas nouvelle et avait déjà été indiquée par Robert T. Thomson (*Chem. News*, 1883 et 1884) dans son travail sur les témoins employés dans les dosages alcalimétriques, mais elle n'avait pas encore été appliquée à l'analyse des soudes caustiques industrielles.

La proportion d'alumine que l'on trouve dans les soudes caustiques est ordinairement très faible (sauf pour les soudes de fond), mais cependant elle est rarement négligeable.

Les auteurs ont fait une série d'expériences sur des soudes caustiques pures, auxquelles ils mélangeaient des quantités connues d'alumine. Ces mélanges furent titrés par l'acide normal en présence de différents témoins. Voici quelques-uns de leurs résultats :

Nombre de centimètres cubes d'acide normal employé.

	TOURNESOL.	PHTALÉINE du PHÉNOL.	MÉTHYL-ORANGE.
0,496 de soude	12,4	12,4	12,4
Id. + 0,084 Al^2O^3	13,0	12,4	16,5
Id. + 0,168 Al^2O^3	13,0	12,4	20,1
1,24 de soude	31,0	31,0	31,0
Id. + 0,084 Al^2O^4	31,9	31,0	35,0
Id. + 0,421 Al^2O^3	33,0	31,1	51,4

Dans ces expériences, les titrages avec le tournesol furentfaits à la façon ordinaire ; mais avec la phtaléine du phénol et le méthyl-orange il faut sursaturer d'abord la liqueur avec un volume connu d'une liqueur acide normale dont on titre ensuite l'excès.

Les auteurs ont aussi employé la cochenille, mais avec cette matière colorante la fin de l'opération est toujours moins nette.

Il résulte d'essais faits par eux sur de l'alumine fraîchement précipitée, que 1 centimètre cube d'acide sulfurique normal correspond à 0gr,212 Al^2O^3, c'est-à-dire que la teinte du méthyl-orange vire quand on a le composé $(Al^2O^3)^25SO^3$ et non le sulfate normal $(SO^4)^3Al^2$. Ceci semble indiquer l'existence d'un nouveau sulfate d'alumine que les auteurs se proposent d'étudier.

Thomson avait déjà montré que l'alumine pouvait être dosée par un titrage au moyen d'une liqueur acide en présence du méthyl-orange et que cette méthode donnait des résultats théoriques.

Cependant, comme il ne fournit pas de nombres à l'appui, les auteurs ont cru devoir faire des déterminations sur différents échantillons de soude caustique et d'aluminate de soude. Voici leurs résultats.

	SOUDE CAUSTIQUE.				ALUMINATE de soude.
	I.	II.	III.	IV.	
Al^2O^3, par pesée	0,70	1,40	2,40	2,78	20,59
Al^2O^3, par différence entre les titres avec la phénolphtaléine et le méthyl-orange	0,62	1,35	2,32	2,84	20,99

Tous les échantillons de soude caustique examinés par les auteurs contenaient du sulfite de sodium, mais ils démontrent que ce sel n'a aucune influence sur les résultats; il en est de même de l'hyposulfite de sodium.

Pour le titrage des soudes caustiques industrielles, ils recommandent le procédé suivant :

On titre à froid avec une liqueur normale d'acide sulfurique, en présence de phtaléine du phénol, un poids déterminé de l'échantillon. On dose ainsi toute la soude caustique et la moitié environ du carbonate (titre A). On ajoute alors un excès d'acide et on titre la solution avec une liqueur normale d'iode, qui donne avec l'acide sulfureux de l'acide iodhydrique et de l'acide sulfurique.

Comme l'amidon pourrait gêner dans les opérations suivantes, on prend la solution d'iode comme son propre témoin, c'est-à-dire qu'on suppose la réaction terminée quand la liqueur prend une teinte jaune. On porte ensuite la liqueur à l'ébullition et on titre par la soude normale en employant encore la phtaléine du phénol comme témoin.

Le volume total de liqueur normale primitivement employé, plus celui calculé d'après la quantité de liqueur d'iode ajoutée et diminué de la quantité d'alcali employé dans le dernier titrage, représente le total de la soude existant à l'état d'hydrate et de carbonate (titre B).

La différence entre ce dernier titre et le titre A donne approximativement la quantité de carbonate de sodium. Le résultat est toujours un peu faible et ne représente guère que les 90 0/0 du carbonate vrai. Après ces titrages on ajoute à la liqueur du méthyl-orange et on titre de nouveau par l'acide normal. Le volume d'acide ajouté est calculé en alumine.

En résumé il résulte de ce qui précède que :

1° Le méthyl-orange et la cochenille ne peuvent pas être employés comme témoins dans les titrages alcalimétriques lorsque l'échantillon contient de l'alumine;

2° La phtaléine du phénol donne des nombres plus exacts que le tournesol.

3° L'alumine peut être dosée par différence entre les titres obtenus avec la phtaléine du phénol et avec le méthyl-orange (chaque centimètre cube d'acide équivaut à 0gr,0212 Al^2O^3).

Les auteurs montrent ensuite les avantages qu'il y a à employer de la soude caustique pure dans la fabrication des pâtes à papier.

Ils exposent d'abord la théorie de l'action de la soude dans la désagrégation des fibres.

Jusqu'à présent on n'a employé dans cette industrie que de la soude caustique brute à 60-70 0/0 contenant de l'alumine, du carbonate, du chlorure, du sulfite, du sulfate de sodium, impuretés qui entravent l'action de la soude sur les matières incrustantes qui accompagnent la cellulose; mais maintenant, avec le sel de soude à l'ammoniaque, on peut préparer de la soude pure.

Les auteurs ont traité de l'asparte par des quantités équivalentes de soude pure et de soude commerciale à 60 0/0. La pâte obtenue avec la soude pure renfermait 88 0/0 de cellulose, et celle obtenue par la soude à 60 0/0 seulement 77 0/0.

En outre, la pâte obtenue avec la soude pure était beaucoup plus belle et plus facile à blanchir.

Les essais faits avec des soudes contenant des quantités déterminées de sels neutres, chlorure ou sulfate de sodium, fournissent également des pâtes inférieures à celles obtenues avec la soude pure.

La soude caustique pure a encore cet avantage de donner moins de perte à la régénération. Ainsi leurs essais ont montré qu'on

retrouve 96.3 0/0 de la soude employée quand on travaille avec la soude caustique pure, et seulement 93.4 0/0 lorsqu'on emploie de la soude caustique commerciale à 60 0/0 et contenant 24 0/0 de sels divers. Ceci est dû surtout à l'alumine que renferment les soudes industrielles et qui retient de la soude sous forme insoluble.

Si, en effet, on augmente la proportion d'alumine, la perte est encore plus grande.

On observe encore d'autres inconvénients, moindres il est vrai, dans l'emploi des soudes impures; par exemple une augmentation dans les frais d'évaporation et de transport des liquides.

Les auteurs montrent, par un calcul très simple, basé sur les résultats de l'expérience, que, dans une soude caustique à 60 0/0, on n'utilise qu'environ 85 0/0 de la valeur indiquée par le titre à cause du carbonate et des sels alcalins qu'elle renferme, lesquels sont non seulement moins actifs que la soude, mais encore entravent son action.

Il y a donc avantage à tous les points de vue à employer la soude caustique pure. A. et P. B.

Fabrication du sulfure de sodium; J. W. ESOP. (*Zeit. f. angew. Chem.*, 1889, p. 285). — On peut obtenir le sulfure de sodium par deux procédés: par double décomposition entre le sulfate de soude et le sulfure de baryum et par réduction du sulfate de soude.

Le sulfure de baryum se prépare par réduction du sulfate, qui fournit 42 à 45 0/0 de BaS. On fait une solution aqueuse de ce sel, qu'on traite par une solution de sulfate de soude brut, préalablement épurée par addition d'une petite quantité de lait de chaux pour séparer le fer et autres métaux qu'elle renferme; on obtient un précipité de sulfate de baryte et la liqueur renferme le sulfure de sodium.

Ce procédé n'est guère pratique que dans les fabriques de sulfate de baryte.

La préparation du sulfure de sodium par réduction du sulfate de soude repose sur la réaction suivante:

$$Na^2SO^4 + 4C = Na^2S + 4CO;$$

150 kilogrammes de sulfate de soude exigent 100 kilogrammes de charbon. On chauffe dans un four à réverbère de 6 mètres de long sur 2 mètres de large et $1^m,7$ de haut, divisé en 3 compartiments, dans lesquels on fait successivement arriver le mélange.

On brûle au foyer par opération 75 à 80 kilogrammes de charbon.

La fusion terminée, on vide la masse, qui pèse 100 à 115 kilogrammes et qui renferme jusqu'à 60 0/0 de Na^2S, dans des cuves en tôle closes pour éviter l'oxydation. La masse est épuisée par l'eau dans l'appareil à lavage méthodique de Shank à 5 cuves. On obtient ainsi des lessives jaunâtres à 32° B. qui, après clarification, sont abandonnées dans des cristallisoirs, où il se dépose des cristaux jaune pâle de $Na^2S + 9H^2O$.

Les eaux-mères, concentrées à 31° B., donnent de nouveaux cristaux. Ces cristaux sont égouttés et pressés. Pendant la concentration des lessives, une partie du sulfure s'oxyde; le sulfate formé se dépose au fond des chaudières où on le pêche; ce sel séché rentre dans la fabrication.

Le produit vendu sous le nom de sulfure de sodium anhydre s'obtient en fondant les cristaux dans une bassine en fer à une douce chaleur; on coule la masse en plaques, qu'on concasse après refroidissement. A. et P. B.

La laine, sa composition, ses propriétés physiques et chimiques; WATSON SMITH. (*Soc. chem. Ind.*, t. 8, p. 17). — L'auteur montre d'abord les différences qu'on observe entre la laine, les poils, les cheveux, etc., des différentes espèces animales. Ce qui caractérise la laine du mouton, c'est surtout sa finesse, son élasticité, sa douceur au toucher et sa texture. Du reste, toutes ces productions épidermiques ont la même origine, sont constituées par la même substance et ne diffèrent que par leur constitution physique.

Dans la première partie de son travail, l'auteur donne des détails très intéressants sur la structure et la formation de la laine; il joint à sa description des figures montrant au microscope des sections du poil de laine à sa racine, et à différentes hauteurs en long et en travers du poil.

Il montre ensuite qu'on peut, par l'examen microscopique, distinguer une laine saine d'une autre provenant d'un animal malade ou mort et aussi distinguer entre elles les laines de différentes origines, des diverses espèces de moutons.

Il rappelle ensuite la composition élémentaire de la laine : $C = 49.25$ 0/0; $H = 7.57$ 0/0; $O = 23.66$ 0/0; $Az = 15.86$ 0/0 et $S = 3.66$ 0/0. La proportion de soufre varie avec les sortes de laines de 0.75 à 3.80 0/0.

(La soie ne contient pas de soufre, mais 18 0/0 d'azote.)

La laine pure renferme en outre une petite quantité de matières

minérales, de 0.08 à 0.37 0/0 de son poids; ce sont principalement des phosphates et silicates de chaux, de potasse, de fer et de magnésie.

La présence du soufre dans la laine permet de distinguer cette matière d'autres fibres textiles, la soie et le coton, par exemple. Soumise à l'ébullition avec une solution de plombate de soude, la laine fournit un précipité noir; cela n'a pas lieu avec la soie et le coton.

L'auteur passe ensuite en revue les procédés qui ont été proposés pour rechercher et doser dans les tissus mélangés la laine, la soie et le coton ou autres fibres végétales.

Le réactif qu'on obtient en dissolvant 4 parties d'oxyde de zinc dans 100 parties de chlorure de zinc et 85 parties d'eau dissout la soie, lentement à froid, rapidement à chaud; la laine et les fibres végétales ne sont pas attaquées. En traitant le résidu par une lessive de soude caustique à chaud, on dissout la laine et on laisse le coton.

On peut aussi traiter le mélange de laine, coton et soie par l'acide sulfurique étendu (3° Tw.). En séchant le produit ainsi humecté, la cellulose des fibres végétales est détruite et tombe en poussière que l'on peut séparer facilement. L'acide sulfurique concentré dissout le coton, la cellulose en général, surtout à chaud; la soie se dissout même à froid; la laine n'est presque pas attaquée, même à une douce chaleur. L'addition d'eau ne précipite pas ces solutions sulfuriques; une solution de tanin donne un précipité de fibroïne dans les solutions de soie et ne donne rien dans les solutions de cellulose.

Le réactif de Schweitzer dissout le coton et la soie, mais pas la laine; l'addition, dans ces solutions, de sucre ou de gomme précipite la cellulose et non la soie.

On emploie aussi quelquefois le réactif suivant, qui dissout seulement la soie; on dissout 60 parties de sulfate de cuivre cristallisé dans 150 parties d'eau et on ajoute 16 parties de glycérine. Le liquide est additionné de soude caustique jusqu'à redissolution du précipité formé d'abord.

La laine pure se rapproche beaucoup par sa composition des plumes et de la matière cornée, de cette substance qu'on désigne généralement sous le nom de kératine.

M. Knecht, de Bradford, a cherché à isoler de la laine la substance qui possède une si grande affinité pour les matières colorantes, surtout celles dérivées du goudron de houille avec lesquelles elle

forme vraisemblablement des laques qui restent fixées sur la fibre. Pour lui, c'est une substance à caractère basique.

Les couleurs acides sont, en effet, celles qui se fixent le plus facilement et résistent le mieux. En traitant la laine par l'acide sulfurique on doit enlever cette matière. La liqueur acide, saturée par la soude, donne un précipité floconneux. Si on la traite par des solutions de couleurs d'aniline, il se précipite des laques fortement colorées.

L'auteur examine ensuite la composition de la laine brute. Celle-ci est fortement chargée de matières étrangères, humidité, suint, etc., qui représentent de 20 à 70 0/0 du poids de la laine brute. Il passe en revue les méthodes d'analyse immédiate de la laine brute et rappelle les travaux dé Vauquelin, Chevreul, Hartmann, Maumené, Marcker et Schulz, Buisine. Il étudie ensuite les principaux produits du suint, le suint soluble dans l'eau et la graisse du suint, leur composition et leurs applications.

Dans la dernière partie de son travail, il étudie l'action des réactifs sur la laine.

Action des acides. — Les acides étendus ont peu d'action sur la laine, même à chaud. Cependant les écailles de la fibre s'ouvrent; elle est alors moins douce au toucher et se feutre plus facilement. L'examen microscopique montre, du reste, que sa structure s'est modifiée. La même modification s'observe dans la laine dégraissée complètement par le sulfure de carbone ou la benzine.

Knecht a montré que la laine, soumise à l'ébullition dans une solution étendue d'acide sulfurique, absorbe 2 à 3 0/0 d'acide, que l'on n'enlève que par des lavages prolongés. Une partie de l'acide est ainsi enlevée à l'état de sel ammoniacal. L'acide nitrique étendu est quelquefois employé pour décolorer la laine teinte à l'indigo. Pour le blanchiment de la laine, on emploie généralement l'acide sulfureux.

La cellulose est, au contraire, très sensible à l'action de l'acide sulfurique même étendu.

Action des alcalis. — Les alcalis, qui n'ont guère d'action sur le coton, doivent être employés pour la laine avec beaucoup de ménagements et en solution très étendue. Les carbonates alcalins en solution étendue, au-dessous de 50°, n'ont que peu d'action. Les savons et le carbonate d'ammoniaque sont encore moins actifs. Le carbonate de soude contenant de l'alcali caustique la détruit rapidement. La chaleur rend cette action plus énergique, car la laine s'altère même dans l'eau chaude. La laine lavée à l'eau tiède reste brillante; elle devient plus terne quand elle a été maintenue

dans l'eau à 71° pendant quelque temps et perd tout son lustre dans l'eau bouillante. Dans les solutions alcalines chaudes, la laine se désagrège, puis se dissout. Il suffit pour cela d'une solution renfermant 5 0/0 de soude caustique.

On sait que les laines les plus fines, celles de mérinos par exemple, sont en même temps les plus grasses et nécessitent, par conséquent, pour leur nettoyage, des lessives plus concentrées de savon et d'alcali; or, dans ces conditions, on les altère toujours plus ou moins; aussi, on a cherché depuis longtemps à les dégraisser par d'autres procédés.

On a proposé d'employer pour cela le sulfure de carbone, l'éther, l'essence de pétrole, la benzine, le toluène, etc. Ces dissolvants n'enlèvent que la graisse, et il faut laver ensuite la laine à l'eau pour séparer le reste des impuretés.

Le sulfure de carbone est le dissolvant avec lequel on a fait les plus nombreuses tentatives. Il dissout très bien les matières grasses, n'altère pas la fibre, et on le retire facilement par l'action de la vapeur d'eau. Cependant il n'enlève pas les savons calcaires, et si on l'emploie à chaud, il abandonne du soufre sur la laine, qui prend ainsi une teinte jaune qu'on ne peut plus enlever.

La benzine, le pétrole et autres dissolvants du même genre présentent le sérieux inconvénient d'être plus légers que l'eau; ils sont, par conséquent plus difficilement déplacés par l'eau, et leur maniement présente à cause de cela plus de dangers.

A. et P. B.

Nouvel appareil pour le dégraissage des laines par le sulfure de carbone; WATSON SMITH (*Soc. chem. Ind.*, 1889, p. 24). — On se servait autrefois pour le dégraissage des laines brutes, d'urine putréfiée, qui fut remplacée plus tard par des solutions aqueuses d'ammoniaque, de carbonate de soude ou de savon.

Il faut, dans ce dernier cas, employer une eau privée autant que possible de sels calcaires, qui se précipiteraient sur la laine à l'état de savons insolubles. Le carbonate de soude employé doit être exempt de soude caustique.

On a fait de nombreuses tentatives pour employer dans cette industrie, au lieu des produits précédents, les dissolvants particuliers des graisses; ces essais ont porté surtout sur le sulfure de carbone.

On a imaginé pour cela beaucoup d'appareils. On a d'abord pro-

posé des appareils rappelant plus ou moins celui employé par Deiss pour l'extraction des huiles des graines oléagineuses.

T. J. Mullings a eu l'idée de faire ce traitement dans une turbine. Par l'action de la force centrifuge on chasse, le lavage terminé, le sulfure de carbone qui reste dans la laine, puis on fait passer de l'eau. Ces appareils présentent tous de grands dangers, principalement au moment de l'ouverture et pendant la charge des extracteurs.

MM. Singer et Judell ont fait breveter (E. P. n° 13699) un appareil très ingénieux, représenté en plan et en coupe dans le mémoire.

Dans cet appareil la laine, placée sur une chaine sans fin, passe d'abord dans une série de 14 bacs contenant du sulfure de carbone ; à la sortie de chaque bac elle est pressée dans une paire de rouleaux ; de là elle passe de la même façon dans 5 bacs contenant de l'eau et enfin dans une série de rouleaux sécheurs, chauffés à la vapeur.

Le sulfure et l'eau s'écoulent automatiquement d'un bac dans l'autre en sens inverse de la laine, du dernier dans le premier. Les poussières et les matières terreuses, qui se détachent de la laine dans les premiers bacs à sulfure, sont reprises dans le fond des bacs par une chaine à godets qui les déverse au dehors où on les débarrasse du sulfure qu'elles contiennent.

Le sulfure de carbone, chargé de graisse, coule directement et d'une façon continue dans l'appareil à distiller. Celui-ci est une caisse en tôle dans laquelle sont disposées en chicane des plaques cannelées inclinées, sur lesquelles coule le sulfure de carbone ; dans le fond des cannelures passe un tuyau chauffé à la vapeur, de sorte que, lorsque la graisse arrive au bas de l'appareil, elle est complètement débarrassée de sulfure de carbone ; les vapeurs se rendent dans un réfrigérant où elles se condensent et le liquide rentre dans le travail.

L'appareil est complètement clos, fermé par des couvercles s'adaptant au moyen de joints hydrauliques.

MM. G. et A. Burnell d'Adélaïde ont fait breveter récemment un appareil du même genre, mais ils emploient comme dissolvant la benzine ou l'éther de pétrole.

MM. Springer et Judell estiment que les bénéfices provenant des sous-produits qu'on obtient dans ce procédé, la graisse et la potasse, couvriront les frais de l'appareil et la dépense en sulfure de carbone.

A. et P. B.

Purification de la naphtaline brute; DEHUST (D. R. P. n° 47364); (*Zeit. f. angew. Chemie*, 1889, p. 295). — A 1000 kilogrammes de naphtaline brute, maintenue en fusion à 120-125° dans un appareil à distiller, on ajoute 5 kilogrammes de soufre en fleur. Le soufre se dissout et à 170° il commence à se dégager de l'hydrogène sulfuré.

On distille jusqu'à ce que le produit passe coloré en jaune; il reste ordinairement 5 0/0 de résidu dans l'appareil; on réunit ces résidus et on les soumet à un nouveau traitement.

On peut alors distiller une seconde fois le produit sur de la soude (0,5 à 1 0/0). On obtient ainsi une naphtaline tout à fait blanche et préférable à celle qu'on trouve dans le commerce pour la fabrication du naphtol et des naphtylamines. A. et P. B.

Recherche de l'huile de lin dans les oléines du commerce; K. HAZURA (*Zeit. f. angew. Chemie*, 1889, p. 283). — L'oléine que l'on emploie pour l'ensimage des laines est quelquefois falsifiée avec de l'huile de lin.

Le procédé que propose l'auteur pour déceler cette fraude repose sur les faits suivants :

1° L'oléine contient surtout de l'acide oléique $C^{18}H^{34}O^{2}$ avec une petite quantité d'acide stéaroléique $C^{18}H^{32}O^{2}$; elle donne, par oxydation en solution alcaline par le permanganate de potasse, de l'acide dioxystéarique $C^{18}H^{34}O^{2}(OH)^{2}$, insoluble dans l'eau et l'éther, fusible à 137°; de l'acide tétraoxystéarique $C^{18}H^{32}O^{2}(OH)^{4}$, insoluble dans l'éther, difficilement soluble dans l'eau, fusible à 173-175° et de l'acide azélaïque $C^{9}H^{16}O^{4}$, soluble dans l'eau et l'éther.

2° Les acides de l'huile de lin ne renferment que des traces d'acide oléique et d'acide stéaroléique; ils sont formés principalement par le mélange des acides linolénique et isolinolénique $C^{18}H^{30}O^{2}$ (80 0/0) et linoléique $C^{18}H^{32}O^{2}$ (20 0/0) (1).

L'oxydation de cette huile, par le permanganate en solution alcaline, fournit les acides dioxystéarique et tétraoxystéarique, les deux acides hexaoxystéarique $C^{18}H^{30}O^{2}(OH)^{6}$ et l'acide azélaïque. L'un des acides hexaoxystéariques, l'acide linusique, qui fond à 203°, est complètement insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'eau; le second, l'acide isolinusique est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther et fond à 173°.

Pour l'essai on procède de la façon suivante :

(1) *Zeit. für angew. Chemie*, 1888, p. 455-458.

On saponifie 50 grammes de l'oléine au bain-marie par la potasse alcoolique; on chasse l'alcool et on dissout le savon dans 1 litre d'eau. La solution, fortement alcaline, est traitée par 1 litre d'une solution à 5 0/0 de permanganate de potassium qu'on ajoute peu à peu en agitant. Après une demi-heure à une heure de contact, on filtre pour séparer l'hydrate de peroxyde de manganèse formé; on acidule par l'acide sulfurique et on filtre de nouveau. On neutralise ensuite la liqueur par la potasse, on concentre à environ 300 centimètres cubes et on ajoute de l'acide sulfurique, qui forme un nouveau dépôt.

Sans séparer le précipité on agite la liqueur avec de l'éther. Si le précipité se dissout complètement dans l'éther, c'est qu'il est formé seulement d'acide azélaïque et dans ce cas l'oléine examinée ne renferme pas d'huile de lin.

Lorsque, au contraire, une portion du précipité est insoluble, on peut conclure avec beaucoup de certitude à la présence de l'huile de lin. Pour s'en assurer, on recueille le précipité, on le fait cristalliser plusieurs fois dans l'eau ou dans l'alcool après avoir traité la solution par le noir, on sèche les cristaux et on prend leur point de fusion. Si le produit fond à une température supérieure à 160° ce ne peut être que de l'acide isolinusique provenant de l'huile de lin. On peut encore prendre le titre de cet acide; il ne doit pas dépasser 150°; celui des acides hexaoxystéariques est de 147,3.

A. et P. B.

Dosage de l'indigotine dans les indigos; M. HÖNING (*Zeit. f. angew. Chem.*, 1889, p. 280). — Le procédé proposé par l'auteur repose sur la propriété que possède l'indigotine d'être soluble dans l'aniline ou la nitrobenzine. Ce fait avait déjà été indiqué par Aguyar et Bayer (*Ann. Chem. Pharm.*, t. 157, p. 366) et Wartha (*D. ch. G.*, 1881, p. 334).

En même temps que l'indigotine ces dissolvants enlèvent, il est vrai, d'autres substances organiques, telles que les matières colorantes rouge et brune qui accompagnent l'indigotine.

L'auteur prend 0gr,8 à 0gr,5 d'indigo finement pulvérisé qu'il mélange intimement avec 3 ou 4 fois son volume de pierre ponce pulvérisée et il épuise la masse à chaud pendant une heure et demie à deux heures par 50 centimètres environ d'aniline ou de nitrobenzine. L'opération se fait dans un petit appareil à extraction, et quand elle est terminée on déplace les dernières portions d'aniline par un lavage à l'alcool. Les liquides provenant de l'épuisement sont concentrés et ramenés à 10-15 centimètres cubes;

à ce moment l'indigotine commence à se déposer. On laisse refroidir et on mesure exactement le volume de la liqueur afin de pouvoir tenir compte de la quantité d'indigotine retenue en dissolution. L'auteur a déterminé le coefficient de solubilité de l'indigotine dans ces dissolvants : 10 centimètres cubes d'aniline à la température ordinaire dissolvent 13 milligrammes d'indigotine.

10 centimètres cubes de nitrobenzine dissolvent 21 milligrammes d'indigotine.

L'indigotine en dissolution n'est pas précipitée, même par l'addition à la solution, de dix fois son volume d'alcool.

La liqueur bien refroidie est étendue de cinq à six fois son volume d'alcool fort; on emploie pour cela l'alcool qui a servi à déplacer l'aniline. On recueille le précipité sur un filtre séché à 100-110°, on lave à l'alcool, on sèche le filtre et on le pèse. On ajoute au poids d'indigotine ainsi trouvé la quantité d'indigotine retenue en dissolution et calculée d'après le coefficient donné plus haut.

Après avoir dosé l'indigotine il faut toujours établir sa teneur en matières minérales (car il pourrait accidentellement passer un peu de ponce avec l'aniline pendant l'épuisement); on ne doit pas trouver à la calcination plus de 0,7 0/0 de cendres.

L'auteur donne ensuite la teneur en indigotine de quelques indigos du commerce.

	I.	II.	III.
Indigo de Java 1	67.56	67.83	68.29
— 2	59.52	59.50	»
Indigo de Bengale 1	53.61	53.97	54.53
— 2	47.65	48.12	»
Kurpah	49.38	49.87	»

A. et P. B.

Recherches sur la gomme laque (II); **R. BENEDIKT** et **F. ULZER** (*Mon. f. Chem.*, t. **9**, p. 579-586). — Les auteurs ont étudié la cire de gomme laque; leurs recherches ont porté sur la cire préparée par eux-mêmes au moyen du produit naturel, et sur une cire industrielle. Les résultats n'ont pas été les mêmes dans les deux cas.

La cire du produit naturel a été préparée en faisant bouillir la gomme-résine avec une lessive faible de carbonate de sodium : elle se sépare et vient surnager le produit; on la purifie par un lavage et une fusion. La gomme en donne 0,5-1 0/0.

Cette cire est d'un gris jaunâtre, elle fond à 59-60°. Saponifiée par la potasse alcoolique, elle donne un mélange d'alcools que l'on

peut séparer les uns des autres à l'état d'éthers acétiques. On a pu ainsi caractériser les alcools cérylique $C^{27}H^{56}O$, fusible à 79°,5 et myricique $C^{30}H^{62}O$ fusible à 85°,5. Quant aux acides, ils paraissent consister pour la majeure partie en acides stéarique, palmitique et oléique. La cire paraît renfermer environ 50 0/0 des alcools à l'état de liberté.

Ce produit industriel est une masse dure, cassante, d'un brun rougeâtre : il renferme de l'alcool cérylique, de l'alcool myricique, des traces d'acides libres, et une substance qui paraît être de la colophane. AD. F.

Recherches sur le « distillat de stéarine » (1) (note préliminaire) ; **R. BENEDIKT** (*Mon. f. Chem.*, t. **9**, p. 518). — Suivant l'auteur, le produit désigné sous le nom de distillat de stéarine ne contient ni oxyacide gras, ni acide oléique, mais une certaine quantité d'acide iso-oléique. Celui-ci aurait pris naissance par le mécanisme suivant. La saponification sulfurique de la graisse fournirait entre autres produits de l'acide oxy-stéarine-sulfurique $C^{18}H^{35}(OSO^3H)O^2$. Celui-ci serait décomposé pendant la distillation avec la vapeur d'eau surchauffée, et converti en acide oxystéarique $C^{18}H^{35}(OH)O^2$; enfin, ce dernier perdrait de l'eau par la distillation, en donnant de l'acide iso-oléique $C^{18}H^{34}O^2$.

AD. F.

(1) Destillat-Stearins.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'imprimerie Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 36.11.89.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 8 NOVEMBRE 1889.

Présidence de M. BERTHELOT.

Est présenté comme membre non résidant :

M. RONDET (Henry), pharmacien à Bourg-la-Reine, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ.

M. WYROUBOFF dépose sur le bureau de la Société plusieurs brochures portant le cachet de la bibliothèque de la Société, qu'il a retrouvées chez un libraire.

M. WYROUBOFF a repris l'étude de certains composés du cérium pour déterminer si ce composé doit être rangé parmi les métaux di- ou triatomiques. La formule Ce^2O^3, généralement admise pour son oxyde, est principalement établie d'après la chaleur spécifique du cérium.

M. Wyrouboff invoque contre cette formule le fait que cet oxyde est cubique, et que l'on ne connaît aucun autre sesquioxyde cubique ; l'isomorphisme d'un de ses sulfates avec le sulfate de cadmium ; la fixité de son chlorure, l'insolubilité de son tartrate et de son oxalate. Il a, en outre, préparé des sulfates doubles de cérium et de potassium, et a obtenu un sulfate double bien différent des aluns, ainsi qu'un sulfate acide de cérium. Toutes ces propriétés lui font attribuer à l'oxyde de cerium la formule CeO, ce qui conduit à modifier le poids atomique de cet élément.

M. BÉHAL communique, au nom de M. CHOAY et au sien, leurs recherches sur l'action de la chaleur sur le chloral-ammoniaque. Il se forme dans cette réaction une série de produits dont ils ont séparé deux corps cristallisés : 1° le chloralimide CCl^3-CH=AzH, fusible à 168°, se dédoublant par l'eau à 170° en chloroforme et

formiamide; il est décomposé à froid par le chlorure de platine en chloral et ammoniaque ; 2° la déhydrotrichlorodioxypipérazine $C^4Cl^3H^5Az^2O^2$, fusible à 216-217° ; elle est décomposée partiellement par le chlorure de platine ; traitée par l'anhydride acétique, elle se déshydrate et donne une monoacétine $C^4Cl^3H^3Az^2O(C^2H^3O)$, cristallisée en longues aiguilles infusibles, indécomposables par le chlorure de platine.

M. Hanriot présente, de la part de M. H. Gautier, un nouvel appareil pour distillations fractionnées dans le vide, qui permet de ne pas interrompre la distillation pour le changement de récipients.

M. Colson a étudié les chaleurs de neutralisation de la nicotine par l'acide chlorhydrique. Il a trouvé que l'addition d'une première molécule d'acide chlorhydrique dégage $8^{cal},5$, tandis que l'addition d'une seconde ne donne que $3^{cal},5$. Il en conclut que la neutralité au tournesol doit être obtenue par l'addition d'une seule molécule d'acide chlorhydrique, et a en effet constaté que le titrage de cette base par l'acide chlorhydrique et le tournesol ne donne que 50 0/0 de la nicotine.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 154. — Nouvelles recherches sur la constitution du nitrocamphre β et du camphre chloronitré α ; par M. P. CAZENEUVE.

Nous avons décrit précédemment deux nitrocamphres, α et β, obtenus aux dépens du camphre chloronitré α, sous l'influence réductrice du zinc recouvert de cuivre très divisé (1). Le nitrocamphre α a été longuement et minutieusement décrit ainsi que ses sels. Il correspond à la formule

$$C^8H^{14}\left\langle \begin{array}{l} CHAzO^2 \\ | \\ CO \end{array} \right. .$$

Le nitrocamphre β, dont la nature isomérique était bien démontrée par les propriétés du sel de soude dérivé et ses constantes physiques différentes, méritait d'être également approfondi.

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique*, t. 47, p. 920, 1887.

Sous l'influence du zinc-cuivre, il se forme en petite quantité. Il est constamment souillé d'impuretés résinoïdes difficiles à séparer. Enfin il s'isole difficilement de toutes traces de nitrocamphre α.

Nous sommes parvenus à le préparer pur en traitant le camphre chloronitré α au sein du toluène par le sodium à l'ébullition.

20 grammes de camphre chloronitré α ont été ainsi bouillis au réfrigérant ascendant au sein de 400 grammes de toluène avec la quantité théorique de sodium, jusqu'à disparition de ce dernier. L'attaque est assez lente. Le liquide se trouble peu à peu par le dépôt de chlorure de sodium et du nitrocamphre sodique formé. On recueille sur un filtre, et on sèche. En reprenant par l'alcool fort et soumettant à l'évaporation spontanée, on obtient lè sel sodique sous forme de petites aiguilles soyeuses.

Ce sel sodique est absolument le même que celui obtenu par le nitrocamphre β et que nous avons regardé comme isomérique du nitrocamphrate sodique ordinaire α. Il est plus soluble dans l'alcool que ce dernier (1). Sa solution alcoolique précipite par le perchlorure de fer en donnant un sel ferrique rouge-ocreux. La solution alcoolique de nitrocamphrate de soude α donne, avec le perchlorure de fer, une coloration rouge sang sans précipité. Les chlorures de radicaux acides attaquent énergiquement ce sel sodique, tout comme le phénate de soude. Nous avons préparé ainsi un dérivé acétylé sous forme de liquide visqueux.

Ce sel de soude, en solution aqueuse, a été décomposé par l'acide chlorhydrique. Le précipité, recueilli et lavé, a été mis à cristalliser dans l'éther de pétrole, qui donne des cristaux mal définis, mais assez blancs, et puis offrant tous les caractères du nitrocamphre β, que nous avons précédemment signalé comme apparaissant en même temps que le nitrocamphre α, sous l'influence du zinc-cuivre sur le camphre chloronitré α au sein de l'alcool (2).

Mais précédemment nous avions donné pour ce nitrocamphre β le point de fusion 97°, n'ayant pu l'isoler complètement d'une petite quantité de nitrocamphre α. Nous avons trouvé, avec le produit plus pur obtenu par l'action du sodium, le point de fusion 83-84°, c'est-à-dire celui signalé par Schiff pour un nitrocamphre obtenu en traitant par la potasse le camphre bromonitré (3). Très probablement ces deux nitrocamphres sont identiques.

Le nitrocamphre β donne la réaction de Liebermann. La teinte

(1) *Loc. cit.*
(2) *Loc. cit.*
(3) R. Schiff. *D. chem. Ges.*, 1880, p. 1402.

bleue est un peu verdâtre, ce qui tient à la teinte jaune concomitante produite par l'action décomposante de l'acide sulfurique.

Le nitrocamphre α ne donne absolument pas cette réaction.

Le nitrocamphre β, sous l'influence de la potasse concentrée, donne du nitrite de potasse. Il se comporte donc comme un dérivé nitrosé plutôt que comme un dérivé nitré.

D'autre part, il paraît se comporter comme un phénol. L'attaque par le chlorure d'acétyle, la coloration rouge sang avec le perchlorure de fer viennent à l'appui de cette manière de voir. Ce nitrocamphre β paraît être un camphre hydroxynitrosé correspondant à la formule rationnelle

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CAzO\\ \mid\diagdown OH\\ CO\end{array}\right. .$$

Il se forme seul dans l'attaque du camphre chloronitré α par le sodium. Le nitrocamphre α se forme, au contraire, en majeure proportion dans l'attaque de ce même camphre chloronitré par le zinc-cuivre au sein de l'alcool.

Il est rationnel d'admettre qu'il se forme par une véritable transposition moléculaire subséquente, comme le cyanate d'ammoniaque se transforme en urée :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CAzO\\ \mid\diagdown OH\\ CO\end{array}\right. \quad \text{devient} \quad C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CAzO^2\\ \mid\diagdown H\\ CO\end{array}\right. .$$

Il était à présumer que le camphre chloronitré α n'est pas un véritable dérivé chloronitré, mais est bien plutôt un camphre chloroxynitrosé, perdant son Cl pour du sodium dans l'attaque au sein du toluène pour donner un sel sodique du camphre hydroxynitrosé.

Cette vue est pleinement justifiée par les réactions du camphre chloronitré α. Ce corps donne magnifiquement la coloration bleue de Liebermann avec le phénol et l'acide sulfurique. Sous l'influence de la potasse, il donne du nitrite de potassium à une température où les nitrates ne se transforment pas en nitrites, pour qu'on ne puisse pas invoquer cette dernière transformation. Le camphre chloronitré α doit être exprimé par la formule

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CAzO\\ \mid\diagdown OCl\\ CO\end{array}\right. .$$

L'idée de ce groupement COCl n'est pas inadmissible. On connaît l'hexachlorophénol de Bénédict, dont l'étude a été reprise par

M. Hugounenq dans mon laboratoire et qui correspond sans nul doute à la formule $C^6Cl^5.OCl$, d'après ses expériences.

Le pentabromophénate de brome a également cette constitution $C^6Br^5.OBr$.

Le chlore et le brome, dans les groupements C.OCl, C.OBr, ont une instabilité beaucoup plus grande que dans le noyau. Dans le camphre chloronitré précisément, le chlore présente une grande instabilité. Il suffit de l'amener à l'ébullition dans l'alcool à 85° avec de la poudre de zinc ou de fer pour que la réaction soit très vive, avec formation de chlorure métallique. Le cuivre lui-même enlève le chlore dans les mêmes conditions par une ébullition prolongée. L'eau, comme nous l'avons démontré, intervient constamment dans la réaction. L'hexachlorophénol perd un Cl dans les mêmes conditions avec la poudre de zinc. Il se forme du chlorure de zinc et du pentachlorophénate de zinc. Avec le camphre chloronitré (chloroxynitrosé), il se fait de même du camphre oxynitrosé zincique ; mais une partie du corps subit une transposition moléculaire avec formation de nitrocamphrate de zinc. On obtient les deux combinaisons

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CAzO\\ \mid\diagdown OM\\ CO\end{array}\right. \quad \text{et} \quad C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CAzO^2\\ \mid\diagdown M\\ CO\end{array}\right. .$$

Conclusions. — De cette étude et de nos recherches précédemment publiées découlent les résultats suivants :

1° Le camphre chloronitré α est un camphre chloroxynitrosé ;

2° Le camphre chloroxynitrosé donne directement le camphre hydroxynitrosé (nitrocamphre β) par le sodium au sein du toluène ;

3° Sous l'influence du zinc-cuivre au sein de l'alcool, il donne également ce camphre hydroxynitrosé, mais surtout le nitrocamphre α, véritable dérivé nitré qui se forme aux dépens du précédent par transposition moléculaire.

Nous rappelons finalement que ce nitrocamphre α, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, donne un produit de condensation, le camphotrinitrophénol, puis le camphonitrophénol : nous avons décrit les éthers de cet isomère (1).

En résumé, le camphre chloronitré α, ou mieux chloroxynitrosé, donne naissance à plusieurs nitrocamphres isomériques, dont la constitution nous parait aujourd'hui bien établie.

A côté du camphre chloronitré α, nous avons décrit un camphre

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 1, p. 467; 1889.

chloronitré β isomérique, dans lequel le chlore est beaucoup plus instable que dans le camphre chroroxynitrosé. Ce dérivé ne donne pas la réaction de Liebermann ; il ne renferme pas le groupe AzO. Nous ne connaissons pas davantage sa constitution.

N° 155. — I. Sur le camphre monochloré par l'acide hypochloreux. II. Sur un nouveau camphre monobromé obtenu par l'acide hypobromeux. — III. Sur la constitution des dérivés monosubstitués du camphre ; par **M. P. CAZENEUVE.**

I. — Avant que je fusse parvenu à obtenir le camphre monochloré normal en chlorurant le camphre au sein de l'alcool, on avait signalé un camphre monochloré substitué, en traitant le camphre par une solution d'acide hypochloreux.

Le corps obtenu a été décrit comme fondant à 95°, donnant du chlorure d'argent à l'ébullition avec l'azotate d'argent au sein de l'alcool, enfin fournissant un oxycamphre par la potasse alcoolique, avec formation de chlorure de potassium. Ces propriétés suffisaient pour le distinguer du dérivé monochloré que nous avions découvert, plus stable en présence de ces agents de décomposition. Un point cependant nous paraissait peu explicable : notre camphre monochloré fond à 93°, et cet isomère fondait à 95° (Wheeler); ces points de fusion voisins nous engagèrent à contrôler les travaux exécutés sur le camphre monochloré par l'acide hypochloreux, puis à tenter d'éclaircir sa constitution. Nous avons ainsi constaté des inexactitudes, importantes à signaler, sur les propriétés physico-chimiques de ce corps monosubstitué.

En agitant du camphre en poudre avec une solution concentrée d'acide hypochloreux, on le voit rapidement se liquéfier et gagner la partie inférieure du vase. Brusquement la masse se solidifie, avec élévation de température. On lave à l'eau froide, on dissout dans l'alcool à 93°, on ajoute une solution de potasse en léger excès et l'on précipite par l'eau. Le corps est mis à cristalliser deux fois dans l'alcool à 85°, puis dans le chloroforme.

Avant l'évaporation totale de ce véhicule, on sèche la masse cristalline sur une aire en plâtre.

La liqueur potassique, évaporée dans le vide pour chasser l'alcool, précipite par l'acide sulfurique. On agite avec l'éther qui abandonne par évaporation ce corps soluble dans les alcalis, lequel se caractérise par les propriétés suivantes : liquide à odeur camphrée, renfermant du chlore, soluble dans la potasse, se colorant légèrement en rouge avec le perchlorure de fer au sein de l'alcool, comme le fait le phénol chloré, volatil sans décomposition, et

attaquable par le chlorure d'acétyle. Ce corps, qui se forme en très petite quantité, paraît être un produit d'addition, d'après sa teneur en chlore, jouissant de propriétés alcooliques ou phénoliques comme les monochlorhydrines formées avec l'acide hypochloreux et les hydrocarbures non saturés.

Le corps obtenu, cristallisé dans le chloroforme, donne à l'analyse élémentaire les chiffres d'un dérivé monochloré substitué :

Matière	0,294
CO^2	0,6891
H^2O	0,2196
Matière	0,371
AgCl	0,288

Soit, en centièmes,

		Théorie pour $C^{10}H^{15}ClO$.
C	63.92	64.34
H	8.20	8.04
Cl	19.24	19.03

Le corps est mou, comme le chlorhydrate de térébenthène, dont il a l'aspect cristallin. Il fond à 124-125° et non à 95°, comme l'a publié Wheeler. La difficulté de purifier ce corps explique l'erreur commise par ce chimiste. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, et a un pouvoir rotatoire voisin de celui du camphre,

$$[\alpha]_D = +40°.$$

il bout à 220° en se décomposant légèrement.

A l'ébullition au sein de l'eau, il abandonne un peu d'acide chlorhydrique, comme le fait le chlorhydrate de térébenthène; mais l'action de l'eau est très lente et semble limitée.

Il faut chauffer vingt-quatre heures en tube scellé à 180° pour transformer complètement ce dérivé monochloré; il se forme du camphre ordinaire (173° F.) et des produits d'altération. La potasse alcoolique l'attaque très lentement à l'ébullition en donnant du camphre ordinaire et des corps acides altérables, qui restent combinés à la potasse. Wheeler a prétendu que huit heures de chauffe avec la potasse alcoolique donnaient de l'oxycamphre : cette donnée est inexacte; le soi-disant oxycamphre (173° F.) est une combinaison à poids moléculaires égaux de camphre et de camphre monochloré non décomposé. L'expérience a été répétée plusieurs fois.

L'oxyde de plomb, après cent heures d'ébullition au sein de

l'alcool, n'a décomposé qu'une faible partie de camphre monochloré.

L'acide azotique fumant, après une demi-heure d'ébullition, lavage à l'eau, puis à l'ammoniaque, donne un camphre chloronitré, décomposable par la poudre de fer ou de zinc, en donnant un nitro-camphre métallique, comme les camphres chloronitrés connus, dérivés du camphre monochloré normal. Il se fait, en même temps, de l'acide camphorique.

Chauffé à 150° avec l'ammoniaque aqueuse, il donne, après vingt-quatre heures, une base très oxydable, à odeur vireuse, précipitable par tous les réactifs des alcaloïdes. Cette base, son chlorhydrate, son picrate, sont incristallisables et très altérables. Son chloroplatinate a un aspect cristallin. Nous poursuivons l'étude de cette amine.

L'acide sulfurique concentré dégage, à froid, de l'acide chlorhydrique. Il se fait, en même temps, des corps phénoliques, retenant du soufre, que nous etudions.

Distillé sur la poudre de zinc, il donne une forte proportion de cymène.

II. — La formation, par l'action de l'acide hypochloreux, d'un dérivé monochloré substitué du camphre, isomérique avec le camphre monochloré normal, faisait espérer qu'on pourrait produire avec l'acide hypobromeux un isomère du camphre monobromé ordinaire. L'expérience vérifie ce résultat.

On prépare une solution concentrée d'acide hypobromeux, avec le brome et l'oxyde de mercure, mis en contact au sein de l'eau à zéro. Du camphre en poudre, agité avec cette solution, se liquéfie rapidement en prenant une teinte jaune-orangé. Il se forme un dérivé monobromé qui retient un excès de brome, provenant de la décomposition partielle de l'acide hypobromeux. On lave à l'eau froide, on dissout dans l'alcool à 93° et l'on ajoute une solution de potasse en léger excès. On précipite par l'eau, on comprime, on fait sécher à la lumière, qui décolore le précipité. On fait cristalliser dans l'alcool à 85°, puis dans le chloroforme. On sèche sur une aire en plâtre, avant que la totalité du chloroforme soit évaporée.

On obtient ainsi de petits cristaux mal définis, d'une grande blancheur, qui fondent à 144-145°. Le dérivé monobromé ordinaire fond à 76°.

Ils sont insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, la benzine, l'éther, le chloroforme. Ces solutions sont dextrogyres. Pour une solution dans l'alcool à 93° à 5,5 0/0, nous avons trouvé:

$$[\alpha]_D = +40°,$$

c'est à dire le même pouvoir rotatoire que pour le camphre monochloré préparé par l'acide hypochloreux.

L'analyse élémentaire donne la composition d'un dérivé monobromé substitué :

Matière	0,3
CO^2	0,5698
H^2O	0,1782
Matière	0,2514
AgBr	0,2041

Soit en centièmes,

		Théorie pour $C^{10}H^{15}BrO$.
C	51.80	51.94
H	6.60	6.49
Cl	34.54	34.63

Il se comporte avec tous les réactifs, comme le camphe monochloré préparé par l'acide hypochloreux. Il est, effet, faiblement décomposé au sein de l'eau à l'ébullition. Chauffé avec cette dernière à 200° en tube scellé, il donne du camphre et des produits acides. Le nitrate d'argent, au sein de l'alcool, le décompose lentement à l'ébullition. La potasse alcoolique à l'ébullition donne du camphre et des acides ; en même temps, une forte portion du produit s'altère profondément, sans formation d'oxycamphre, pas plus qu'avec le camphre monochloré préparé par l'acide hypochloreux. L'acide azotique fumant donne un dérivé bromonitré. L'ammoniaque aqueuse, à 150°, engendre une base. Distillé sur la poudre de zinc, ce camphre monobromé donne une forte proportion de cymène.

III. — Ces dérivés monosubstitués du camphre obtenus par les acides hypochloreux et hypobromeux ne sont pas chlorés ni bromés dans les chaînes méthyle et propyle du noyau cyménique. Ces corps sont trop stables en présence des réactifs pour que cette hypothèse soit justifiée. Leur lente décomposition par la potasse alcoolique, la production d'un dérivé chloro ou bromonitré par l'acide azotique fumant ne permettent pas d'admettre une analogie avec le chlorure de benzyle si facile à saponifier. D'ailleurs l'acide hypochloreux chlore dans le noyau, habituellement, dans la série aromatique.

La stabilité de ces dérivés est toutefois insuffisante pour admettre la substitution dans un CH du noyau. Comme pour les camphres monochloré et monobromé normaux α, nous admettrons la substitution dans un CH^2.

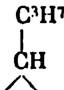
D'ailleurs ces deux groupes isomériques se comportent d'une

façon très analogue avec les réactifs ; sauf que les substitués par les acides hypochloreux et hypobromeux sont attaqués à une température moins élevée.

Les dérivés monosubstitués normaux sont *ortho* par rapport au CO acétonique.

Cette constitution est prouvée par la formation de ces substitués par décomposition des camphres chlorocarbonique et bromocarbonique, dont la constitution est bien démontrée, comme celle du camphre iodé qui sert à les préparer.

Les dérivés monosubstitués par les acides hypochloreux et hypobromeux peuvent être admis en *para* par rapport au CO, quoique cette constitution soit moins prouvée. Cette hypothèse implique l'exactitude de la formule de Kékulé qui ne comporte que deux CH^2. C'est en procédant par élimination que nous adoptons cette dernière substitution, sans que nous ayons des preuves plus directes. Cependant on pourrait encore admettre la substitution dans le CH du groupe



Les deux hypothèses sont soutenables, quoique la première nous paraisse plus vraisemblable.

Pour fixer les idées dans l'état actuel de la science, nous admettrons donc une série *ortho* ou α et une série *para* ou β pour désigner ces deux groupes d'isomères substitués. La série *méta* ou γ reste à trouver, sans parler des produits substitués dans les chaînes grasses latérales.

Nous ajouterons que ces dérivés monosubstitués chlorés ou bromés peuvent être rationnellement envisagés comme les éthers d'alcool secondaire avec le groupement CH. OH dans le noyau.

La mise en liberté d'acide chlorhydrique ou bromhydrique de ces corps, par l'eau à 200°, par l'acide sulfurique à 1 0/0 dès la température de 150° pour les uns et même 120° pour les autres; le départ immédiat de ces acides, quoique lent par l'acide sulfurique concentré à froid, donne un appui à cette idée. D'autre part, l'ammoniaque aqueuse, chauffée en tube scellé avec ces dérivés substitués, donne, bien qu'en petite quantité, des amines que nous décrirons, ce qui est encore en faveur de cette manière de voir.

Nous ne sommes pas encore parvenu toutefois à isoler l'alcool correspondant, qui paraît très altérable.

En adoptant le schéma de Kékulé, nous donnons à ces deux groupes de corps substitués les formules suivantes :

Série α.

```
     C3H7
      |
      CH
H2C ⁄   \ CHR
HC ‖     | CO
    \\  /
      C
      |
     CH3
```

Série β.

```
     C3H7
      |
      CH
RHC ⁄   \ CH2
HC ‖     | CO
    \\  /
      C
      |
     CH3
```

N° 156. — Sur de nouvelles bases dérivées du camphre, les camphamines ; par M. P. CAZENEUVE.

I. — Quand on chauffe en tube scellé à 180° pendant vingt-quatre heures 5 grammes de camphre monochloré normal α avec 20 grammes d'ammoniaque aqueuse saturée, on retire des tubes une masse noirâtre, qu'on lave à l'eau et d'où l'on extrait une base formée dans la proportion de 2 0/0 environ de la matière employée.

Cette masse noirâtre est dissoute au bain-marie dans 10 fois son poids d'acide acétique ordinaire du commerce (10°). Après dissolution, on étend de 4 fois le volume d'eau qui précipite le camphre monochloré inattaqué.

On filtre, on ajoute du carbonate de potasse en excès et on agite avec de l'éther. On évapore ce dernier dans le vide, puis on reprend par de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, qui sépare la base d'un peu de camphre monochloré entraîné.

On précipite par l'ammoniaque, on recueille le précipité qu'on lave et qu'on sèche dans le vide.

Cristallisé dans la ligroïne (110-120°), ce corps se présente sous forme de petites aiguilles s'irradiant d'un centre. Il fond vers 180° en se colorant légèrement. Il a une saveur légèrement amère, une odeur vireuse rappelant le vieux tabac. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la ligroïne. Il se dissout facilement dans l'eau acidulée et donne des sels cristallisés. Le chlorhydrate cristallisé dans l'eau se présente sous forme de longues aiguilles incolores.

Ce corps est évidemment de nature basique.

Ses solutions salines donnent des précipités avec tous les réac-

tifs généraux des alcaloïdes. L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

	Matière		0,2111
	CO^2		0,5525
	H^2O		0,1917
			Théorie pour $C^{10}H^{15}(AzH^2)O$.
soit	C 0/0	71.37	71.85
	H 0/0	10.09	10.18
	Matière		0,322
	Az		0,0267
			Théorie pour $C^{10}H^{15}(AzH^2)O$.
soit	Az 0/0	8.26	8.38

Cette base n'est pas attaquée par le chlorure d'acétyle et ne réduit pas la liqueur de Fehling à l'ébullition. Ces caractères la distinguent suffisamment d'une base dérivée du camphre par Schiff, il y a quelques années (1), que ce chimiste a appelée amidocamphre.

Suivant toutes probabilités, cette base se forme d'après la réaction suivante :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CHCl\\ |\\ CO\end{array}\right. + 2AzH^3 = C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CHAzH^2\\ |\\ CO\end{array}\right. + AzH^4Cl.$$

Le camphre monochloré se comporterait comme un éther chlorhydrique d'un alcool secondaire dérivé du camphre correspondant à l'expression

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH.OH\\ |\\ CO\end{array}\right. .$$

Les rendements faibles (2 0/0) obtenus dans cette attaque par l'ammoniaque ne m'ont pas permis d'approfondir davantage la constitution de cette amine.

J'ai tenté de chauffer le camphre monochloré avec l'ammoniaque alcoolique au lieu d'ammoniaque aqueuse. Les rendements sont plus faibles encore, et la base, souillée de produits d'altération, est difficilement isolable dans ces conditions.

II. — Nous avons effectué la même réaction dans les mêmes conditions de température et de durée de chauffe avec le camphre monochloré obtenu par l'action de l'acide hypochloreux. Nous

(1) R. Schiff. *Deutsch. chem. Ges.*, 1880, p. 1402.

avons obtenu une base isomérique différente, qui est incristallisable, très altérable. Nous n'avons pu la purifier suffisamment pour l'analyser. Les sels sont incristallisables et également très altérables. Les solutions salines précipitent par tous les précipitants des alcaloïdes.

N° 157. — De l'influence de certains groupes sur la valeur de l'oxhydrile et du carboxyle dans la série aromatique. Recherches thermiques ; par MM. P. ALEXÉYEFF et E. WERNER.

En introduisant dans la molécule des composés aromatiques le groupe AzO^2 ou le groupe AzH^2, la chaleur de combinaison de ces produits avec la soude éprouve certains changements, comme l'a montré M. Louguinine (1). Il nous a paru intéressant de comparer entre eux les isomères à ce même point de vue, et aussi de savoir quel changement éprouve la chaleur de combinaison quand on passe par réductions successives du groupe nitro (AzO^2) au groupe amido (AzH^2).

Pour ce travail, nous avons pris les composés suivants : phénols nitrés, azophénols, phénol-azotoluène; acides nitrobenzoïques, azobenzoïques, amidobenzoïques ; acides cuminique, nitrocuminique, azocuminique et hydrazocuminique.

Phénols nitrés $C^6H^4(AzO^2)OH$ (139^{gr}).

O.-nitrophénol. — Pour déterminer la chaleur de neutralisation par la soude, nous avons préparé les solutions :

1 gramme de nitrophénol dans 1 litre d'eau ($1000^{cc} = 1^{gr}$ matière), et NaOH dans 6 litres. On obtient pour la réaction :

$C^6H^4(AzO^2)OH$ diss. + NaOH diss. dégage............ $+9^{cal},254$ (à 15°)
» sol. + NaOH (5^{lit}) » .... $+2,959$ »

d'où la chaleur de dissolution du phénol o-nitré $= -6^{cal},295$.

Par évaporation de la solution obtenue, il se dépose un corps qui, après dessiccation prolongée dans le vide, est anhydre, cristallin et d'une couleur rouge foncé : c'est le sel de sodium du phénol o.-nitré. La chaleur de dissolution de ce composé :

$C^6H^4(AzO^2)ONa + 300H^2O$..................... $-1^{cal},786$ (vers 12°)

D'après toutes ces données, on peut calculer la chaleur de formation de o.-nitrophénolate de sodium :

$C^6H^4(AzO^2)OH$ sol. + NaOH sol.
$= C^6H^4(AzO^2)ONa$ sol. + H^2O sol........................ $16^{cal},115$

(1) *Annal. de Chim. et de Phys.* (5), t. 17, p. 220.

P.-nitrophénol (fusible à 113°). — Chaleur de neutralisation par la soude :

$C^6H^4(AzO^2)OH$ (26^{lit}) + NaOH (2^{lit}) dégage............ +8^{cal},711 (à 15°)
» sol. + NaOH (7^{lit}) » .... +4,171 »

La chaleur de dissolution du p.-nitrophénol = — 4^{cal},540.

Les cristaux jaunes, qu'on obtient de la solution, présentent la composition $C^6H^4(AzO^2)ONa.2H^2O$.

En se dissolvant, cet hydrate absorbe de la chaleur :

$C^6H^4(AzO^2)ONa,2H^2O + 350H^2O$ absorbe........ —7^{cal},231 (vers 12°)

A 160°, dans l'étuve à air, il perd toute son eau de cristallisation et devient d'une couleur orangé vif. Dans un courant d'air sec, le même effet se produit à 145°. Le sel anhydre, en se dissolvant, dégage de la chaleur :

$C^6H^4(AzO^2)ONa$ sol. + $570H^2O$ dégage.............. +2^{cal},721 (à 14°)

d'où la chaleur de formation de l'hydrate

$C^6H^4(AzO^2)ONa$ sol. + $2H^2O$ sol. dégage................... +7^{cal},092

La chaleur de formation du p.-nitrophénolate solide peut être calculée avec les données précédentes :

$C^6H^4(AzO^2)OH$ sol. + NaOH sol.
= $C^6H^4(AzO^2)ONa$ sol. + H^2O sol. dégage.............. +12^{cal},840

M.-nitrophénol (fusible à 94°). — Chaleur de neutralisation :

$C^6H^4(AzO^2)OH$ (39^{lit}) + NaOH (3^{lit}) dégage............ +8^{cal},390 (à 15°)
» sol. + NaOH (6^{lit}) » .... +3,192 »

La différence de ces deux chiffres = 5^{cal},198 exprime la chaleur de dissolution du m.-nitrophénol.

La solution aqueuse du m.-nitrophénolate de sodium cristallise en aiguilles soyeuses d'une couleur orangée ; après dessiccation prolongée dans le vide, on obtient l'hydrate $C^6H^4(AzO^2)ONa.2H^2O$. Cet hydrate, $C^6H^4(AzO^2)ONa.2H^2O + 345H^2O$, absorbe en se dissolvant — 4^{cal},660 à 15°.

Chauffé à 100°, il se déshydrate complètement et se colore en rouge foncé. Chaleur de dissolution du sel anhydre :

$C^6H^4(AzO^2)ONa + 225H^2O$ dégage............... +3^{cal},122 (vers 12°)

d'où la chaleur d'hydratation :

$C^6H^4(AzO^2)ONa$ sol. + $2H^2O$ sol......................... +4^{cal},922

La chaleur de formation du m.-nitrophénolate de Na solide est calculée d'après les données ci-dessus :

$C^6H^4(AzO^2)OH$ sol. + NaOH sol.
= $C^6H^4(AzO^2)ONa$ sol. + H^2O sol.................... $+11^{cal},440$

Dans le tableau suivant, nous avons résumé tous les chiffres précédents, pour bien mettre en évidence les différences des chaleurs de neutralisation des trois isomères du nitrophénol :

				Nitrophénols.		
			Phénol.	Ortho.	Para.	Méta.
Chaleur de dissolution...			−2,1 (1)	− 6,295	− 4,540	− 5,198
Combinaison avec NaOH.						
Phénol.	Soude.	Sel.				
diss.	diss.	diss.	+7,660	+ 9,254	+ 8,711	+ 8,390
sol.	diss.	diss.		+ 2,959	+ 4,171	+ 3,192
diss.	diss.	sol.		+11,010	+ 5,990	+ 5,268
sol.	diss.	sol.		+ 4,745	+ 1,540	+ 0,070
sol.	sol.	sol.	H^2O sol.	+16,115	+12,820	+11,440
»	»	hydr. sol.			+19,912	+16,362

On voit, d'après ces données :

1° Que la chaleur de dissolution est sensiblement modifiée par l'introduction du groupe AzO^2 et d'une manière différente pour les trois isomères ;

2° Que l'introduction du groupe AzO^2 dans le phénol augmente la chaleur de combinaison avec la soude, tous les corps étant dissous.

Les trois isomères présentent encore une différence ; l'ortho est celui qui dégage le plus de chaleur, puis vient le para et ensuite le méta.

Il est à remarquer que M. Ostwald (2), par une autre méthode, est arrivé aux mêmes conclusions, à savoir que les propriétés acides des trois nitrophénols vont diminuant de l'ortho au méta.

3° En examinant la chaleur de formation des nitrophénolates de soude solides, nous arrivons aux mêmes résultats pour les trois isomères.

Azophénols $\begin{matrix} AzC^6H^4OH \\ \| \\ AzC^6H^4OH \end{matrix}$ (214^{gr}).

O.-azophénol (fusible à 174°). — Le composé n'est pas soluble dans l'eau, et ayant peu de produit à notre disposition, nous

(1) M. Berthelot.

(2) *Zeitschrift für physik. Chemie.* Bd. 2.

n'avons qu'une seule détermination de la chaleur de combinaison du produit solide avec la soude dissoute :

$C^{12}H^{10}O^{2}Az^{2}$ sol. + 2NaOH diss. dégage............ $+4^{cal},195$ (à 16°)

P.-azophénol (fusible à 202°,3). Deux expériences ont donné, en moyenne, pour la chaleur de neutralisation :

$C^{12}H^{10}O^{2}Az^{2}$ sol. + 2NaOH diss.................... $+7^{cal},096$ (à 16°)

En comparant ces données avec la chaleur de neutralisation du phénol par la soude, on arrive au tableau suivant :

	cal	
Phénol sol. + NaOH diss. dégage..............	+5,3	(Berthelot)
O.-azophénol sol. + 2NaOH diss...............	+2,1 × 2	»
P.-azophénol sol. + 2NaOH diss...............	+3,5 × 2	»

Ces chiffres démontrent que la chaleur de combinaison avec la soude est affaiblie (mais différemment pour les deux isomères) par l'introduction de Az dans le phénol.

Nous avons profité des solutions des azophénols dans la soude pour observer l'effet thermique avec l'eau de brome. On a démontré par l'expérience que, dans le phénol, les hydrogènes (2.4.6) se remplacent facilement par le brome, et les différences entre les quantités de chaleur dégagée dans cette réaction permettent de distinguer un hydrogène d'un autre (1). Dans le cas qui nous occupe, la molécule étant doublée par l'introduction de Az, si la propriété indiquée existe, on doit, pour les deux isomères, trouver quatre atomes d'hydrogène facilement substituables par le brome, ainsi que l'indiquent les deux formules suivantes :

```
   OH         OH              OH      OH
6/  \Az=Az/  \2            6/  \2  6/  \2
 |   |      |   |           |   |   |   |
  \ /        \ /             \ /     \ /
   4          4              Az=======Az
```

On sait que, en agitant avec le brome la solution éthérée de l'o.-azophénol, on obtient le tétrabromoazophénol

```
    OH          OH
Br/  \Az=Az/  \Br
  |   |      |   |
   \ /        \ /
   Br          Br
```

ou son isomère, si l'on part du p.-azophénol.

Dans la solution aqueuse, on n'observe pas la formation de ce produit.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. **46**, p. 275.

L'o.-azophénol, dissous dans la soude et agité avec $4Br^2$ dissous dans l'eau, dégage $+64^{cal},846$ vers 17°. On a dans le calorimètre un précipité brun foncé, et le liquide transparent contient encore du brome non absorbé. La réaction n'a pu être étudiée à fond; mais, d'après la quantité de chaleur dégagée, on peut supposer qu'il se forme un produit disubstitué.

L'action de l'eau de brome ($4Br^2$) sur la solution, dans la soude, du para-azophénol dégage $+26^{cal},456$ à 16°. Le précipité est d'une couleur foncée; le liquide surnageant n'est pas transparent et ne devient pas limpide par filtration, la réaction semblant continuer en dégageant du brome. Le précipité sur le filtre dégage aussi le brome. Tous ces phénomènes, ainsi que la quantité de chaleur dégagée, amènent à croire que nous avons la substitution de l'hydrogène phénolique. Par suite du manque de produit, il nous a été impossible d'étudier la réaction en détail.

Phénolazotoluène $\begin{matrix} AzC^6H^4.OH \\ \| \\ AzC^6H^4.CH^3 \end{matrix}$ (212^{gr}) (point de fusion, 145°,3-146°,3).

La petite quantité de produit que nous avons eue a été neutralisée par la solution de soude

$C^{13}H^{12}OAz^2$ sol. + NaOH diss. dégage .... $+2^{cal},228$ (vers 20°)

ce qui fait deux fois moins que la chaleur dégagée dans les mêmes conditions avec le phénol.

Passons maintenant aux acides.

Acides nitrobenzoïques $C^6H^4(AzO^2)CO^2H$ (167^{gr}).

Acide o.-nitrobenzoïque (fusible à 145°). — Les déterminations de la chaleur de neutralisation ont été faites avec les solutions suivantes :

$C^6H^4(AzO^2)CO^2H$ .... 50^{lit}
NaOH 3

$C^6H^4(AzO^2)CO^2H$ diss. + NaOH diss. dégage .... $+15^{cal},169$ (à 19°)
$C^6H^4(AzO^2)CO^2H$ sol. + NaOH (8^{lit}) dégage .... $+9^{cal},840$ (à 18°)

D'où la chaleur de dissolution pour l'acide ortho, $= -5^{cal},329$.

Par évaporation, on extrait le sel, qui a été desséché à 100°. La dissolution dans l'eau dégage la chaleur

$C^6H^4(AzO^2)CO^2Na + 420H^2O$ .... $+3^{cal},914$ (à 9°)

De ces données, on calcule la chaleur de formation du sel solide

$C^6H^4(AzO^2)CO^2H$ sol. + NaOH sol.
$= C^6H^4(AzO^2)CO^2Na$ sol. + H^2O sol. .... $+17^{cal},266$

Acide p.-nitrobenzoïque (fusible à 237°). — Comme l'acide est peu soluble, nous n'avons pu préparer pour les expériences calorimétriques qu'une solution de $0^{gr},33$ d'acide dans un litre d'eau.

Chaleur de neutralisation :

$C^6H^4(AzO^2)CO^2H$ diss. + NaOH diss. dégage......... $+15^{cal},853$ (à 17°)
» sol. + NaOH (12^{lit}) » .... + 6,471 (à 13°)

La chaleur de dissolution de l'acide para = $-8^{cal},882$. Le sel sodique de cet acide, après dessiccation à 100°, ne contient pas d'eau de cristallisation ; en se dissolvant dans l'eau, il absorbe la chaleur

$C^6H^4(AzO^2)CO^2Na + 320H^2O$........................ $-0^{cal},946$ (à 11°)

La chaleur de formation du sel solide peut être calculée avec les données précédentes :

$C^6H^4(AzO^2)CO^2H$ sol. + NaOH sol.
= $C^6H^4(AzO^2)CO^2Na$ sol. + H^2O sol.................... $+18^{cal},787$

Acide m.-nitrobenzoïque (fusible à 135°). — Pour les expériences calorimétriques, nous avons préparé une solution contenant $2^{gr},941$ d'acide dans un litre d'eau :

$C^6H^4(AzO^2)CO^2H$ diss. + NaOH (2^{lit}) dégage...... $+12^{cal},781$ (vers 22°)
» sol. + NaOH (4^{lit}) » ...... + 7,177 (à 17°)

D'où il résulte que l'acide méta, en se dissolvant, absorbe — $5^{cal},604$. Le sel obtenu après dessiccation à 100° a été dissous dans l'eau et a absorbé — $1^{cal},103$.

Chaleur de formation du sel solide :

$C^6H^4(AzO^2)CO^2H$ sol. + NaOH sol.
= $C^6H^4(AzO^2)CO^2Na$ sol. + H^2O sol.................... $+19^{cal},650$

Les résultats obtenus pour les trois acides nitrobenzoïques conduisent au tableau suivant :

				Acides nitrobenzoïques.		
				Ortho.	Para.	Méta.
Chaleur de dissolution.........				— 5,329	— 8,882	— 5,604
Combinaison avec NaOH.						
Acide.	Soude.	Sel.				
diss.	diss.	diss.		+15,169	+15,853	+12,781
sol.	diss.	diss.		+ 9,840	+ 6,471	+ 7,177
diss.	diss.	sol.		+11,225	+16,299	+13,884
sol.	diss.	sol.		+ 5,896	+ 7,417	+ 8,280
sol.	sol.	sol.	+ H^2O sol.	+17,266	+18,787	+19,650

Pour l'acide benzoïque, M. Berthelot a trouvé :

		cal
Acide benzoïque diss. + NaOH diss. = sel diss	....	+13,5
» sol. + NaOH sol. = sel sol. + H^2O sol	.....	+17,4

En comparant les trois isomères nitrés avec l'acide benzoïque, tous les corps dissous, on voit que le groupement AzO^2, se substituant à l'hydrogène, produit une augmentation de chaleur à peu près égale pour les isomères ortho et para, et, au contraire, diminue les propriétés acides du carboxyle pour l'isomère méta.

En supposant tous les corps solides, ainsi que l'eau, on constate que l'introduction du groupe AzO^2 dans l'acide benzoïque, ne change presque pas l'acidité dans la position ortho, l'augmente de $+ 1^{cal},2$ pour l'acide para et de $+ 2^{cal},3$ pour la position méta.

Nous ferons ici une remarque :

L'introduction du groupe AzO^2 dans le noyau aromatique augmente les propriétés acides des groupes OH et CO^2H ; mais, dans le premier cas, cette augmentation va diminuant de l'ortho au méta en passant par le para, et, dans l'autre cas, c'est juste l'inverse : l'augmentation va du méta à l'ortho, le para étant au milieu.

Acide azobenzoïque $\begin{matrix} AzC^6H^4CO^2H \\ \| \\ AzC^6H^4CO^2H \end{matrix}$ (270^{gr}).

Acide p.-azobenzoïque. — Chaleur de neutralisation. Nous avons dissous directement l'acide solide dans la solution de soude $NaOH = 8^l$. $1^{gr},86$ de l'acide, en se dissolvant dans la soude, dégage pour la molécule $+ 12^{cal},724$ (à 18°). Le sel obtenu, séché dans le vide, se dissout dans l'eau en absorbant — $1^{cal},783$ (à 18°).

Chaleur de formation du sel solide :

$C^{14}H^{10}O^4Az^2$ sol. + 2NaOH sol.
$= C^{14}H^8Na^2O^4Az^2$ sol. + $2H^2O$ sol. .... $+37^{cal},247$

Acide m.-azobenzoïque. — Chaleur de neutralisation ;

$C^{14}H^{10}O^4Az^2$ sol. + 2NaOH (8^{lit}) dégage .... $+13^{cal},139$ (à 18°)

Le sel obtenu, séché dans l'air sec, a donné à l'analyse la composition $C^{14}H^8Na^2O^4Az^2.H^2O$.

En se dissolvant dans l'eau, l'hydrate dégage $+ 1^{cal},406$ (à 18°). A 120°, le sel perd son eau d'hydratation et, en se dissolvant dans l'eau, dégage $+ 4^{cal},421$. D'où la chaleur d'hydratation :

$C^{14}H^8Na^2O^4Az^2$ sol. + H^2O sol. .... $+1^{cal},585$

De ces données, on calcule la chaleur de formation du sel anhydre

$C^{14}H^{10}O^{4}Az^{2}$ sol. + $2NaOH$ sol.
 = $C^{14}H^{8}Na^{2}O^{4}Az^{2}$ sol. + $2H^{2}O$ sol. .... $+31^{cal},458$

On voit que les deux isomères diffèrent assez l'un de l'autre; l'acide p.-azobenzoïque est plus énergique que l'acide m.-azobenzoïque.

Acides amidobenzoïques $C^{6}H^{4}(AzH^{2})CO^{2}H$ (137^{gr}).

Acide o.-amidobenzoïque (fusible à 145°). — On dissout 15 grammes de l'acide dans 1 litre d'eau et NaOH dans 6 litres.

Chaleur de neutralisation :

$C^{6}H^{4}(AzH^{2})CO^{2}H$ diss. + NaOH diss. dégage......... $+10^{cal},482$ (à 14°)
 » sol. + NaOH (10^{lit}) » .... $+6,138$ »

On voit que l'acide, en se dissolvant dans l'eau, doit absorber $-4^{cal},344$.

Le sel de soude, séché à 100°, ne contient pas d'eau de cristallisation. La chaleur de dissolution de ce sel

$C^{6}H^{4}(AzH^{2})CO^{2}Na + 300H^{2}O$ dégage............... $+0^{cal},345$ (à 12°)

La chaleur de formation du sel solide :

$C^{6}H^{4}(AzH^{2})CO^{2}H$ sol. + NaOH sol.
 = $C^{6}H^{4}(AzH^{2})CO^{2}Na$ sol. + $H^{2}O$ sol.................... $+17^{cal},163$

Acide p.-amidobenzoïque (fusible à 182°). — On dissout $1^{gr},5$ de l'acide dans 1 litre, et on neutralise par la soude en solution :

$C^{6}H^{4}(AzH^{2})CO^{2}H$ diss. + NaOH diss. dégage......... $+12^{cal},130$ (à 17°)
 » sol. + NaOH (16^{lit}) » .... $+6,743$ (à 12°)

d'où la chaleur de dissolution de l'acide $= -5^{cal},387$. Le sel déshydraté à 100°, en se dissolvant dans l'eau, dégage :

$C^{6}H^{4}(AzH^{2})CO^{2}Na + 450H^{2}O$...................... $+1^{cal},932$ (à 9°)

Chaleur de formation du sel solide :

$C^{6}H^{4}(AzH^{2})CO^{2}H$ sol. + NaOH sol.
 = $C^{6}H^{4}(AzH^{2})CO^{2}Na$ sol. + $H^{2}O$ sol................. $+16^{cal},181$.

Pour mieux faire ressortir les différences entre les trois isomères amidés, nous résumerons les données dans le tableau suivant. Pour l'acide benzoïque, nous empruntons les chiffres au

travail de M. Berthelot, et pour l'acide m.-amidobenzoïque à celui de M. Louguinine :

				Acide benzoïque.	Acides amidobenzoïques. Ortho.	Para.	Méta.
Chaleur de dissolution......				— 6,500	— 4,344	— 5,387	— 4,160
Combinaison avec NaOH.							
Acide.	Soude.	Sel.					
diss.	diss.	diss.		+13,500	+10,482	+12,130	+ 9,270
sol.	diss.	diss.		+ 7,000	+ 6,138	+ 6,743	+ 5,110
diss.	diss.	sol.		+12,700	+10,137	+10,198	+ 7,874
sol.	diss.	sol.		+ 6,200	+ 5,793	+ 4,811	+ 3,725
sol.	sol.	sol.	et H^2O sol.	+17,400	+17,163	+16,181	+14,900

Nous pouvons donc conclure que la substitution d'un atome d'hydrogène de l'acide benzoïque par AzH^2 affaiblit dans tous les cas la chaleur de combinaisons avec la soude. L'affaiblissement le plus marqué se constate pour le dérivé méta. Les conclusions concernant les acides dissous ne concordent pas avec les données de M. Ostwald.

Si nous examinons les réactions :

Acide solide + NaOH solide = sel solide + H^2O solide,

nous pouvons reconnaître que, des trois isomères, l'acide ortho ne diffère presque pas de l'acide benzoïque, l'isomère para est plus faible, et l'acide méta est le plus faible de tous.

Ainsi, le groupe AzO^2 augmente et le groupe AzH^2 diminue la chaleur de combinaison des acides benzoïques avec la soude, et, dans ces deux cas, les isomères se rangent de la même manière. En outre, *on observe la plus grande augmentation ou la plus grande diminution pour l'isomère méta ;* ensuite vient l'isomère para, et enfin l'isomère ortho, qui ne change presque pas.

Nous allons maintenant examiner comment agit l'hydrogénation successive des acides nitrés sur les chaleurs de combinaison avec la soude des trois acides nitrobenzoïques, en profitant des données sur les acides nitrobenzoïques, azobenzoïques et amidobenzoïques.

Pour la réaction :

Acide solide + soude solide = sel solide + eau solide,

nous avons :

	Ortho.	Para.	Méta.
Acides nitrobenzoïques.........	+17,3	+18,8	+19,7
» azobenzoïques..........		+18,6×2	+15,7×2
» amidobenzoïques.......	+17,2	+16,2	+14,9

D'après ces chiffres, on voit que, pour les acides de la série ortho, l'hydrogénation n'a presque pas d'influence sur la chaleur de formation des sels solides; pour la série para, on constate un affaiblissement assez faible de cette chaleur, beaucoup plus marqué en passant de l'azo à l'amido que du nitro à l'azo; quant au méta, l'affaiblissement de la chaleur de combinaison avec la soude est considérable et aussi marqué du nitro à l'azo que de l'azo à l'amido.

Pour les phénols, il nous manque des données; on peut seulement faire la comparaison pour la réaction :

Phénol solide + NaOH diss. = Combin. diss.

	Ortho.	Para.
Nitrophénols	+2,9	+4,2
Azophénols	$+2,1\times 2$	$+3,5\times 2$

Dans ces conditions, l'hydrogénation affaiblit la chaleur de neutralisation par la soude.

Acide cuminique $C^6H^4(C^3H^7)CO^2H$ (164gr). — L'acide est presque insoluble dans l'eau froide; nous avons dissous l'acide solide dans la soude en solution :

$C^6H^4(C^3H^7)CO^2H$ sol. + NaOH (3lit) dégage... .... +6cal,275 (à 24°)

Le sel qui cristallise de la solution obtenue peut être représenté, d'après l'analyse, par la formule $C^6H^4(C^3H^7)CO^2Na.H^2O$. Chaleur de dissolution de ce sel = +2cal,453 (à 18°). La chaleur de dissolution du sel anhydre = +3cal,837, d'où la chaleur d'hydratation :

$C^6H^4(C^3H^7)CO^2Na$ sol. + H^2O liquide.................... +1cal,384

Avec ces données, on calcule la chaleur de formation du sel solide :

$C^6H^4(C^3H^7)CO^2H$ sol. + NaOH sol.
= $C^6H^4(C^3H^7)CO^2Na$ sol. + H^2O sol.................... +13cal,808

Ainsi, on voit que l'introduction, dans la molécule de l'acide benzoïque, du groupement C^3H^7 a diminué la chaleur de formation du sel de soude. On observe le même phénomène quand on introduit CH^3 dans la position ortho; la chaleur de formation du sel de soude de l'acide orthotoluique = +14cal,2. Dans la position méta, CH^3 n'agit pas de la même manière; pour l'acide métatoluique, la chaleur de formation du sel de soude = +17cal,2, chiffre qui ne

diffère presque pas de la chaleur de formation du sel de l'acide benzoïque (1).

Acide nitrocuminique $C^6H^3(C^3H^7)(AzO^2)CO^2H$ (209gr).

Chaleur de neutralisation de l'acide solide par la soude dissoute :

$C^6H^3(C^3H^7)(AzO^2)CO^2H$ sol. + NaOH (16lit) dégage... +4cal,435 (à 19°)

Le sel obtenu en se dissolvant dans l'eau absorbe — 1cal,17 (à 13°). D'où on conclut que la chaleur de formation du sel solide :

$C^6H^3(C^3H^7)(AzO^2)CO^2H$ sol. + NaOH sol.
= $C^6H^3(C^3H^7)(AzO^2)CO^2Na$ sol. + H^2O sol.............. +16cal,975

L'acide devient plus énergique par l'introduction du groupe AzO^2.

Acide azocuminique $\begin{matrix} AzC^6H^3(C^3H^7)CO^2H \\ \| \\ AzC^6H^3(C^3H^7)CO^2H \end{matrix}$ (354gr).

Chaleur de neutralisation :

$[C^6H^3(C^3H^7)CO^2H.Az]^2$ sol. + 2NaOH diss. dégage.. +12cal,672 (à 16°)

Le sel de soude de cet acide a été séché à 120° ; le sel anhydre ainsi obtenu se dissout dans l'eau avec dégagement de + 6cal,864 à 14°. On a conclu la chaleur de formation du sel solide :

$[C^6H^3(C^3H^7)CO^2H.Az]^2$ sol. + 2NaOH sol.
= $[C^6H^3(C^3H^7)CO^2Na.Az]^2$ sol. + $2H^2O$ sol.............. +28cal,548

Acide hydroazocuminique $\begin{matrix} AzH.C^6H^3(C^3H^7).CO^2H \\ | \\ AzH.C^6H^3(C^3H^7).CO^2H \end{matrix}$ (356gr).

Chaleur de neutralisation :

$[C^6H^3(C^3H^7)CO^2H.AzH]^2$ sol. + 2NaOH diss. dégage. +16cal,919 (à 17°)

Le sel devenu anhydre à 120°, en se dissolvant dans l'eau, dégage + 10cal,302 à 14°.

Chaleur de formation du sel solide :

Acide sol. + 2NaOH sol. = sel sol. + $2H^2O$ sol........... +29cal,357

(1) Association française pour l'avancement des sciences. Congrès de Nancy. Séance du 18 août 1886.

Si l'on compare les chaleurs de formation des sels de soude d'après la réaction :

Acide solide + soude solide = sel solide + eau solide.

	cal
Acide cuminique	+13,8
» nitrocuminique	+16,9
» azocuminique	$+14,2 \times 2$
» hydro-azocuminique	$+14,6 \times 2$

on en conclut que la réduction de l'acide nitré diminue l'acidité (nous parlons ici d'un seul groupe carboxyle, et nous supposons pour le moment quo les deux carboxyles ont la même valeur) dans les acides azo- et hydroazocuminiques.

Les produits ayant servi à nos recherches ont été préparés ou purifiés au laboratoire de M. Alexéyeff, à l'Université de Kiew, et les expériences thermiques ont été faites par M. Werner, à l'Université d'Odessa.

N° 158. — Sur un nouveau bisulfate de potasse hydraté ; par M. J.-B. SENDERENS.

Une solution aqueuse de bisulfate de potasse ordinaire $S^2O^6HO.KO$, évaporée à une douce chaleur dans une capsule, a été concentrée de manière à se prendre complètement en une masse solide par le refroidissement.

Le sel ainsi solidifié s'est couvert après quatre à cinq jours d'aiguilles soyeuses qui ont augmenté peu à peu; au bout d'un mois, elles s'élevaient à 4 centimètres au-dessus de la masse saline dont le niveau était resté sensiblement constant. Durant cet ntervalle, les aiguilles se sont subdivisées chacune en plusieurs rameaux.

Ces arborescences, soumises à l'analyse, répondent à la formule

$$S^2O^6,HO,KO + 11HO.$$

Ce sel fond à 30°. Il perd toute son eau de cristallisation à 100° et se déshydrate même en partie au-dessous de cette température. Au rouge, il perd son dernier équivalent d'eau en éprouvant la fusion ignée.

Lorsque ces arborescences ont atteint leur complet développement, elles tombent en déliquescence et finissent par disparaître.

Le temps que mettent ces arborescences à se former dépend du degré de concentration de la liqueur-mère. Si la concentration n'a

pas été poussée assez loin, les aiguilles apparaissent d'abord sur les parois de la capsule; elles peuvent mettre jusqu'à un et deux mois avant de se produire sur la masse saline. Par ailleurs, en raison de l'extrême fusibilité du sel il importe que la température du laboratoire soit assez basse. A une température de 18 ou 20°, ces arborescences se produisent très lentement et n'atteignent que des dimensions insignifiantes.

N° 159. — Note sur la recherche du chlore libre dans l'acide chlorhydrique ; par G.-A. LE ROY.

M. le professeur Kupferschlæger a dernièrement (1) présenté à la Société chimique un mémoire relatif à la recherche du chlore libre dans l'acide chlorhydrique.

Après avoir énuméré les divers réactifs utilisés dans ce but, tels que le sulfate d'indigo, la feuille d'or, l'empois d'amidon ioduré, le mercure, l'auteur du mémoire préconise l'emploi du cuivre métallique ou du phosphore. Dans le même ordre d'idées, je crois intéressant d'appeler l'attention sur un réactif proposé, vers 1872, par E. Kopp pour la recherche des acides nitrique et nitreux libres ou combinés, la diphénylamine ou phénylaniline. Cette base peut être très avantageusement employée pour caractériser la présence du chlore libre dans l'acide chlorhydrique. L'acide renfermant des traces infiniment petites de ce métalloïde, traité en tube d'essai par quelques paillettes de diphénylamine prend immédiatement une coloration bleue, plus ou moins intense selon la quantité de chlore libre contenue dans l'acide examiné. Je crois donc qu'il serait à propos d'ajouter ce réactif à la liste donnée plus haut.

N° 160. — De la solubilité des mélanges salins ; par M. A. ÉTARD.

On a dans ces derniers temps publié sur la solubilité de nombreux travaux théoriques qui tendent à établir que les sels en dissolution sont dissociés en leurs *ions* ou éléments électrolytiques, et que ceux-ci, *en solution étendue*, obéissent dans le soin du dissolvant aux lois qui régissent les molécules des gaz. Ces théories et hypothèses, dues à MM. van't Hoff et Arrhénius, ont permis de comparer avec succès les faits connus de solubilité aux lois de Mariotte, Gay-Lussac et Avogadro. Mais, outre qu'elles ne sont correctement applicables qu'aux solutions très étendues, elles sont loin encore

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. 2, p. 134.

de permettre la prévision de faits nouveaux pour des mélanges. J'ai montré expérimentalement dès 1884 (*C. R.*, t. 98) que les solutions salines réagissent entre elles par précipitation, sans qu'il y ait échange chimique d'éléments, mais seulement variation des quantités d'eau disponible, à titre de dissolvant, pour un sel donné. C'est ainsi qu'une solution étendue rose de chlorure de cobalt hydraté prend aussitôt la couleur bleue des sels anhydres si on y ajoute en excès une solution saturée froide de chlorure de calcium ou de chlorure de magnésium cristallisé. Le nickel dans les mêmes conditions passe de la couleur verte des sels hydratés à la coloration jaune des sels anhydres. Cette même solution de $CaCl^2$ précipite les solutions de $SrCl^2$ et $BaCl^2$ d'une façon complète, comme si elle s'emparait de l'eau nécessaire à la dissolution de ces composés; il ne reste pas trace de baryum ou de strontium dans la liqueur. Le chlorure de zinc, en solution saturée, ne produit pas ces effets, bien qu'il soit considéré comme le plus déshydratant des sels. Il y a là une manière d'être spéciale des corps agissant par voie de double décomposition, simplement à titre de solution et sans que les échanges chimiques ordinaires interviennent.

L'étude régulière de l'action des solutions sur les solutions me paraît être la voie la plus sûre à suivre pour découvrir des faits nouveaux susceptibles de fournir des matériaux à la théorie.

Dans cet ordre d'idées, prenant un cas aussi simple que possible, je me suis proposé d'étudier l'action réciproque des solutions de chlorure de sodium et de chlorure de potassium, qui ne donnent lieu à aucune réaction chimique connue.

Les expériences ont été faites en mettant en présence aux diverses températures un grand excès des deux sels et une faible quantité d'eau. La quantité de mélange salin employé par rapport à l'eau, aussi bien que le rapport de KCl, à NaCl sont sans influence sur les résultats, pourvu qu'il y ait assez de matière pour assurer la saturation. Pour effectuer des mesures au delà de 100°, je me sers d'un tube à deux branches scellé à la lampe et que j'ai déjà décrit. Trois déterminations ont suffi pour chaque point des lignes de solubilité.

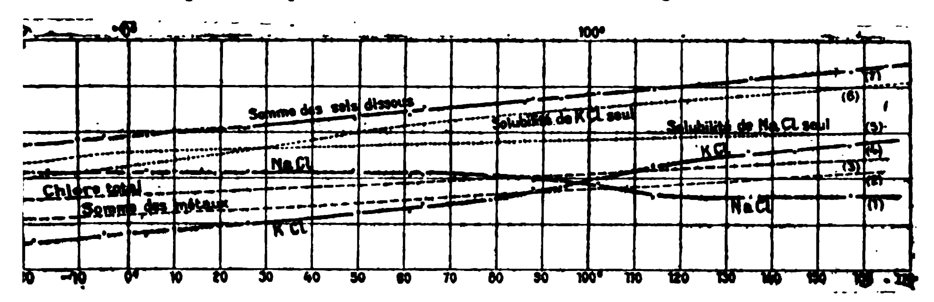
1° Pesée de la prise d'essai, puis du résidu salin mixte après évaporation ;

2° Dosage du potassium par le chlorure de platine dans une partie du résidu salin;

3° Dosage du chlore des sels par une liqueur d'argent.

Les résultats obtenus sont représentés par le graphique suivant.

Si, au lieu de la notation usuelle qui donne la quantité de sel dissous par 100 parties de dissolvant, on fait usage, comme dans



la planche ci-dessus, de celle que j'ai proposée pour les solutions et qui consiste à exprimer la quantité de sel contenu dans 100 parties de solution saturée, on constate les faits suivants :

I. — La somme des sels dissous est représentée par une *droite continue* (7) de —20° à + 180°. $y_{-20}^{+180} = 27.0 + 0.0962t$. Quelques essais qualitatifs me permettent de penser que cette ligne se prolonge bien au delà de 180°, mais je n'ai pas d'expériences numériques. Cependant il m'est permis de faire usage du coefficient angulaire de la droite (7) pour calculer la température à laquelle, par suite de l'augmentation du poids de sel en solution et de la diminution corrélative de l'eau, celle-ci disparaîtrait. J'appellerai *point limite de solubilité* le point de température ainsi défini. Pour la droite représentant la somme des sels le *point limite* est 738°, nombre donné par Carnelly comme point de fusion du chlorure de potassium.

J'ai déjà soutenu que la solubilité d'un seul sel avait une représentation normalement rectiligne. Celle de la somme des sels d'un mélange, d'après l'exemple ci-dessus et d'autres graphiques que j'ai pris, est également rectiligne ou faite de portions rectilignes. Il y aura seulement à apprécier le degré de généralité du phénomène. Il se pourrait donc que si plusieurs hydrates d'un même sel, doués de solubilités diverses, existaient dans une liqueur, la solubilité de la somme fût parfaitement régulière dans nombre de cas et ne dévoilât pas la complexité du milieu. Des variations considérables en plus ou en moins, avec inversion même, comme ci-dessus, peuvent se produire dans la solubilité de sels composant un mélange sans que la somme en soit affectée; il y a compensation.

II. — Le chlorure de sodium seul (5) entre 0 et 250° se dissout selon une droite inclinée sur l'axe des *t*. Dans le mélange avec

KCl cette droite devient entre — 20 et + 75° parallèle à l'axe, solubilité constante de 21 0/0 NaCl. A partir de 75° NaCl diminue, à 97° NaCl et KCl ont même solubilité. Il y a un point de croisement à partir duquel NaCl continue à décroître jusqu'à 120° environ, pour reprendre une solubilité constante de 16.7 0/0; la droite redevient parallèle à l'axe.

Abordant pour la première fois la solubilité des mélanges, il convient d'examiner si les lignes qui représentent la solubilité des sels composants est droite, comme lorsqu'il s'agit de sels isolés. Je n'ai pas assez d'expériences pour donner une appréciation définitive, mais il semble d'après diverses déterminations, dont j'ai les graphiques, qu'on ait encore affaire à des droites continues, ou, comme le montre la planche ci-dessus, raccordées par des portions courbes. L'intervalle de température pendant lequel la solubilité de NaCl est constante étant très notable par rapport à celui comportant une variation, je considérerai celle-ci comme passagère, et les portions à solubilité constante seront des droites parallèles à l'axe. Il n'y aura intérêt à considérer ces lignes comme des courbes que lorsqu'on voudra les calculer en fonction des poids atomiques et d'autres données d'expérience. La même observation est applicable à KCl. De nouvelles expériences que j'ai faites pour étendre les résultats d'une précédente publication, il résulte que le chlorure de potassium seul se dissout de — 10 à + 75° selon une droite (0.1470. t); puis de 75 à 180° on a une nouvelle droite (6) dont le coefficient angulaire est 0.0793 et qui atteindrait son point de solubilité limite à 913°. Précédemment j'ai montré que pour divers sels le point de fusion ignée était le point limite : il n'en est donc pas ainsi pour la seconde droite de KCl, sel fusible à 738°.

Dissous en présence de NaCl, le chlorure de potassium donne une droite de — 20° à + 75° (4) $y_{-02}^{+75} = 10.3 + 0.0962t$. De 75 à 120° il y a un accroissement rapide de solubilité, la ligne représentative de KCl passe sur celle de NaCl. Mais à partir de 120° elle reprend sa marche régulière sous le même angle qu'elle faisait auparavant. Le point limite pour cette ligne serait 913°.

Ainsi les deux lignes de solubilité pour KCl seul (6) ou KCl en présence de NaCl (4) ne sont pas parallèles, elles convergent à 913°. Il convient de remarquer que la ligne donnant la solubilité de la somme des sels (7) (avec l'inclinaison que nous lui connaissons de — 20 à + 175°) serait limite à 738°, point de fusion de KCl; dès lors on ne peut raisonner sur les solubilités de KCl et NaCl au delà de cette température, et en calculant la quantité des deux sels qu'il y aurait alors on trouve 16.7 NaCl et 83.3 KCl. Ces valeurs

16.7 et 83.3 sont telles que le métalloïde total et la somme des métaux soient sensiblement égaux en poids :

$$\begin{array}{rcrcr} 16.7\,NaCl & = & 6.58\,Na & + & 10.1\,Cl \\ 83.3\,KCl & = & 43.60\,K & + & 39.6\,Cl \\ \hline 100.0 & & 50.18 & & 49.8 \end{array}$$

On aurait aussi pour la somme des métaux et le métalloïde total le même nombre de molécules, conformément à la compensation des solubilités et à la loi de combinaison KCl et NaCl à molécules égales

$$\frac{39.6\,Cl + 10.1\,Cl}{35.5} = 1.408 \qquad \frac{43.6}{39} + \frac{5.6}{23} = 1.408.$$

Il semble dans ce mélange que le chlorure de sodium joue un rôle inerte, de pure compensation ; que NaCl = 16.7 ne serve avec 83.3 KCl qu'à compléter au point limite 738° l'unité prise comme base sans faire dévier la droite de KCl qui n'atteindrait sa limite propre qu'à 913°.

III. — Les lignes de solubilité données dans la présente note ont été complétées par de nouveaux points depuis que la figure a été gravée. Pour un écart de température de 195° (de — 20 à + 175°) 35 points ont été déterminés, soit en moyenne une détermination par 5° avec une erreur possible de 0.007. Dans cette limite de précision de l'ordre des millièmes, la ligne donnant la somme des sels est rigoureusement droite et continue dans un intervalle de 200°. Dans ces mêmes conditions expérimentales et dans cette même étendue, la ligne qui représente le chlore total et qui a été construite, elle aussi, avec des mesures directes est une droite (3). Il en résulte, par différence, que la somme des métaux (K + Na) est une droite (2). Ces deux droites sont telles qu'elles se rencontreraient à 738° au point où nous avons vu que métaux et métalloïdes atteindraient une même valeur égale à 1/2.

Du fait que dans le cas de la solution mixte ci-dessus la somme des métaux, des métalloïdes, aussi bien que la somme des combinaisons salines, ont une représentation rectiligne, on doit conclure que les variations de solubilité avec croisement que subissent les combinaisons chimiques, KCl et NaCl sont secondaires et n'ont d'autre raison d'être que le maintien des solubilités rectilignes des sommes d'éléments et de sels, les écarts de poids compensant les différences de poids atomiques.

Dans la solubilité du mélange KCl + NaCl, les deux points les

plus intéressants à considérer sont : 1° le croisement qui a lieu dans la région voisine de 97° et qui n'a aucun retentissement sur la droite de somme des sels ; 2° la compensation qui, bien que devant se faire à 738°, point inaccessible, est une conséquence des propriétés des droites dans leur portion expérimentalement connue. En ce point, 738°, on peut calculer les quantités de KCl et NaCl qui se trouveraient en présence, non seulement avec le coefficient angulaire des droites de ces sels, mais encore avec des données d'expérience qui en sont indépendantes, les droites des *sommes* de sels et de métalloïdes combinées aux poids atomiques : on a ainsi quatre équations, d'où on tire les valeurs KCl = 83,3 ; NaCl = 16,7 déjà trouvées.

Il y a certainement connexion entre ce fait de la solubilité rectiligne des sommes et l'hypothèse d'Arrhenius sur la dissociation des sels en leurs *ions*.

N° 161. — Études chimiques publiées à la séance de la Société hongroise des sciences naturelles le 12 octobre 1889; par **L. ILOSVAY de N. ILOSVA**, professeur de chimie générale à l'École polytechnique de Budapest.

1. *Il n'y a pas d'ozone dans l'oxygène préparé avec l'acide sulfurique concentré et le permanganate de potassium.* — Böttger (1) fut le premier qui affirma la formation de l'oxygène, contenant de l'ozone, par l'acide sulfurique concentré et le permanganate de potassium. Par contre, Leeds (2) s'était convaincu que l'ozone ne pouvait pas se former dans ce cas, mais que la réaction attribuée à l'ozone provenait du chlore contenu dans le permanganate de potassium.

En étudiant le changement de la benzinesulfoacide-azo-α-naphtylamine produit par l'ozone, je faisais des expériences, avec l'oxygène obtenu au moyen du permanganate de potassium. J'ai placé le permanganate de potassium dans un ballon dont l'orifice portait un bouchon de liège imprégné de paraffine et triplement perforé. A l'une des ouvertures fut appliqué un entonnoir à robinet contenant de l'acide sulfurique concentré ; par l'autre ouverture passait un tube débouchant près du fond, et par lequel on introduisait dans le vase de l'air purifié et séché ; l'oxygène naissant devait sortir par la troisième ouverture. Je fis traverser l'oxygène mêlé à l'air d'abord par un tube en U, ensuite par

(1) *Jahresbericht*, 1862, p. 44.
(2) *Chem. news*, t. 39, p. 18.

20 centimètres cubes d'eau, puis par 20 centimètres cubes de colorant amido-azoïque, enfin par 20 centimètres cubes de solution d'iodure de potassium amidonnée. Tous ces liquides se trouvaient dans des tubes d'absorption de Winkler. J'ai employé pour la préparation de l'oxygène 5 grammes de permanganate de potassium séché et 10 grammes d'acide sulfurique. Le gaz, de couleur violette, produit sous l'action de l'acide sulfurique, passa dans le tube en U vide et donna une coloration rose à l'eau ; au bout de vingt-cinq à trente minutes le colorant amido-azoïque s'est changé en jaune, et la solution d'iodure de potassium amidonnée a commencé également à bleuir.

Cette expérience réussit plusieurs fois sans détonation. N'ayant pas trouvé dans les 4 grammes de permanganate de potassium plus de chlore qu'il n'y en avait dans le réactif employé, j'en ai déduit que ces réactions ont été provoquées réellement par l'ozone. Or, j'ai examiné si la solution étendue de permanganate de potassium agissait ou non sur la solution de benzolsulfoacide-azo-α-naphtylamine, et j'ai trouvé qu'elle la jaunit tout aussi bien que l'ozone, et que la solution étendue du permanganate de potassium met en liberté, tout aussi bien que le chlore ou l'ozone, l'iode d'une solution faiblement acidulée ou parfaitement neutre d'iodure de potassium. On peut donc supposer qu'à la température ordinaire l'action oxydante directe de l'oxygène obtenu avec le permanganate de potassium pouvait provenir tout aussi bien de l'anhydride d'acide permanganique que du chlore ou bien de l'ozone.

Pour vérifier la supposition, j'ai placé encore deux flacons laveurs entre le tube en U et le colorant amido-azoïque, et j'ai répété l'expérience. Le colorant amido-azoïque, la solution d'iodure de potassium amidonnée et le papier imprégné de protoxyde de thallium, ne décelaient plus la présence de l'ozone. J'ai vu ensuite que si l'on n'a pas eu soin de retenir l'anhydride de l'acide permanganique, on a pu produire toutes réactions connues et caractéristiques de l'ozone, notamment :

1° La décoloration de la solution d'indigo ;

2° La production du peroxyde d'argent à la surface de l'argent ;

3° La transformation de l'hydroxyde de plomb en peroxyde de plomb ;

4° L'oxydation du sulfure de plomb en sulfate de plomb.

Pour activer l'action, j'ai essayé plusieurs fois de produire une plus grande quantité d'oxygène, au moyen de 20 grammes de permanganate de potassium, avec une quantité correspondante (40 gr.)

d'acide sulfurique. Je n'ai jamais versé tout d'un coup tout l'acide sulfurique. Au commencement, l'action s'effectuait lentement, mais au bout d'un certain temps une forte détonation a eu lieu. Ayant fait l'expérience constamment avec le même permanganate de potassium et avec le même acide sulfurique sans refroidissement, je ne pouvais attribuer la détonation qu'au fait qu'il se formait dans l'emploi de cette quantité considérable de matière une chaleur susceptible de porter l'anhydride de l'acide permanganique jusqu'à sa décomposition. Cette supposition est confirmée par l'expérience de Thénard (1) par laquelle l'anhydride de l'acide permanganique se décompose avec forte détonation entre 30 et 40°, et suivant Aschoff (2) au-dessus de 65°. Quant à moi, j'ai constaté qu'en versant 2 grammes d'acide sulfurique chauffé à 65° sur un gramme de permanganate de potassium de même température, l'action se produisait toujours avec détonation et production de lumière.

Il se forme à l'occasion des détonations un corps ressemblant à la toile d'araignée, lequel, lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage devienne complètement incolore, a été caractérisé pour du peroxyde de manganèse.

Il résulte de ces expériences que l'action attribuée à l'ozone contenu dans l'oxygène préparé avec le permanganate de potassium, sous l'action de l'acide sulfurique, peut dériver du chlore, s'il y en a dans la permanganate de potassium; mais elle prend aussi naissance au moyen de l'anhydride de l'acide permanganique.

J'ai recherché l'ozone dans l'oxygène dégagé du bichromate de potassium, sous l'action de l'acide sulfurique concentré, par les procédés que je viens de décrire. J'ai trouvé bientôt les réactions caractéristiques de l'ozone. L'ayant examiné de plus près, je m'apercevais que les réactions de l'ozone ont été provoquées par le chlore contenu dans le bichromate de potassium. En ayant soin de fixer le chlore, l'oxygène n'avait pas agi sur les réactifs de l'ozone, pas même après une action qui durait une heure et demie.

J'ai préparé l'oxygène pour ces expériences dans un ballon qui contenait 75 grammes de bichromate de potassium grossièrement broyé et 100 grammes d'acide sulfurique concentré.

II. *Formation de l'acide azoteux dans quelques cas spéciaux de la combustion vive, et formation du cyanogène (acide cyanhy-*

(1) *Comptes rendus*, t. 42, p. 382.
(2) *Jahresbericht*, 1860, p. 167.

drique) *dans la flamme inverse.* — Ayant observé qu'il se forme toujours dans la combustion vive quelques oxydes supérieurs d'azote qu'on peut reconnaître par la réaction des nitrite et nitrate, j'ai pensé qu'en abaissant la température de la flamme du gaz ou en mettant un excès de gaz d'éclairage qui consomme complètement l'oxygène, la formation d'une combinaison de l'azote avec l'oxygène n'aurait pas lieu. La première condition pouvait se réaliser de deux manières : d'abord en refoulant la flamme de la lampe de Bunsen et en mêlant à cette petite flamme beaucoup d'air ; puis, en introduisant de l'acide carbonique dans la flamme éclairante de la lampe de Bunsen, pour produire une flamme incolore. J'ai réalisé la seconde condition, en produisant une flamme inverse par la combustion de l'air dans le gaz d'éclairage. En faisant traverser ces produits chaque fois dans une solution étendue et pure d'hydroxyde de sodium, j'ai observé la présence d'acide azoteux après 4 ou 5 minutes dans le premier et second cas et après 25 ou 30 minutes dans le troisième. La réaction a été la plus faible dans la troisième expérience.

Or, en me basant sur le fait observé par moi, qu'on peut obtenir une plus grande quantité d'acide azoteux avec une flamme de plus haute température, j'ai essayé d'augmenter la température de la flamme inverse par l'accroissement de la quantité de l'oxygène.

J'ai augmenté la quantité d'oxygène en mêlant de l'oxygène ou du bioxyde d'azote (AzO^2) à l'air. Si l'air est mélangé avec ces gaz, il brûle dans le gaz d'éclairage avec un éclat beaucoup plus intense. Tous ces deux gaz activent considérablement l'oxydation de l'azote contenu dans l'air par l'accroissement de la température de la combustion ; mais on peut obtenir une réaction plus vive et relativement plus vite avec du bioxyde d'azote. Si l'air brûle mêlé au bioxyde d'azote, on trouve, au bout de 15 minutes, une réaction vive de l'acide azoteux et azotique, aussi dans la solution d'hydroxyde de sodium. Mais ce résultat favorable est provoqué aussi par le changement du bioxyde d'azote en peroxyde ou trioxyde (moyennant l'oxygène de l'air) et comme tel il ne se décompose que partiellement dans la flamme et une autre partie en échappe inaltérée avec les produits de la combustion et fait accroître la quantité de nitrite et de nitrate.

Comme je faisais cette dernière expérience, il m'est venu l'idée de chercher le cyanogène dans la solution de soude. Si l'air, mélangé avec du bioxyde d'azote, a brûlé dans le gaz d'éclairage, il se trouvait au bout de 15 ou 20 minutes déjà, une quantité

considérable de cyanogène (acide cyanhydrique) dans la solution; mais si c'était l'air pur ou l'air mélangé avec de l'oxygène qui brûlait, on ne trouvait pas même trace de cyanogène.

Je dois remarquer ici qu'en recherchant l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et l'acide azoteux dans les produits de la combustion de différents corps, je cherchais en même temps l'ammoniaque, et j'ai trouvé une quantité considérable d'ammoniaque, principalement dans les produits de la combustion vive du charbon, du bois, de l'alcool, de la stéarine, du pétrole et dans les produits de la combustion de l'air dans le gaz d'éclairage. Tous ces faits attestent suffisamment qu'à une température élevée, l'azote a beaucoup d'affinité pour l'hydrogène, l'oxygène et le carbone.

III. *L'union de l'azote et de l'oxygène par le platine.* — La propriété du platine de réaliser l'oxydation des différents corps oxydables dans des circonstances favorables, se vérifie d'une manière étonnante dans le fait observé par moi aussi, que le platine, suivant sa division et chauffé à différentes températures, détermine l'union de l'azote avec l'oxygène. Avant la constatation de ces faits, j'avais pour but de savoir si l'augmentation d'action de l'oxygène condensé sur la surface du platine, ne provenait pas du fait que le platine ozonise l'oxygène?

Pour décider la question, j'ai introduit dans un tube de verre d'abord 25 grammes de toile de platine, ensuite 15 grammes de noir de platine, enfin 15 grammes de mousse de platine et, en chauffant chacun différemment, je fis passer sur chacun d'eux de l'oxygène, et puis j'ai examiné comment cela agissait sur l'iodure de potassium amidonné. L'amidon a bleui ; par conséquent, il s'est dégagé quelque corps oxydant. J'ai eu des résultats meilleurs encore avec de l'air purifié. J'ai cru d'abord que l'oxygène condensé sur la surface du platine se transformait partiellement en ozone. Mais, quand j'ai vu par l'acide azoteux trouvé parmi les produits de la combustion, que l'azote libre se combine à l'oxygène sous l'action de la chaleur aussi, je jugeai nécessaire d'examiner si l'oxygène qui contient des traces d'azote ou l'air qui a passé à travers le platine chauffé, contient de l'ozone ou quelque oxyde supérieur de l'azote?

J'ai répété les expériences avec de la toile de platine, avec du noir de platine et avec de la mousse de platine, en les faisant traverser par l'oxygène et par l'air lavé en état sec et humide. Le réactif était : 1° du papier imprégné de protoxyde de thallium; 2° d'iodure de potassium amidonné ; 3° une solution de benzolsulfoacide-azo-α-naphtylamine ; 4° d'hydroxyde de sodium pur.

J'examinai ensuite à quelle température s'effectuait l'action et si elle variait avec la température et avec la durée du temps.

Le résultat fut toujours que : 1° le papier de protoxyde de thallium ne s'est point changé ; 2° la solution d'iodure de potassium amidonné a bleui quelquefois beaucoup, d'autres plus faiblement; 3° le colorant amido-azoïque devint, en général, rouge-foncé, et, parfois il a même jauni ; 4° on pouvait reconnaître dans l'hydroxyde de sodium de l'azotite et quelquefois de l'azotate aussi, même sans concentration de la solution. Il suit clairement des réactions 3 et 4 que la coloration en bleu de la solution d'iodure de potassium amidonné *ne fut pas produite non plus par l'ozone, mais par l'acide azoteux.*

Avec la toile de platine, l'action a lieu vers 280° et ne se change pas visiblement jusqu'à 350°, mais après un chauffage d'une heure et demie, la toile de platine perd sa faculté de déterminer la réaction.

Avec le noir de platine l'action commence déjà à 180°, devient la plus intense à 250° et faiblit continuellement après avoir passé 300°. On peut obtenir de beaux résultats avec le noir de platine pour 3 ou 4 fois pendant cinq ou dix minutes, mais ensuite il perd complètement cette faculté.

La mousse de platine commence l'action vers 250°, son action devient la plus forte vers 300° ; mais au-dessus de 350°, sa faculté faiblit, et après trois ou quatre heures elle devient nulle.

La solution d'iodure de potassium amidonné n'est plus assez sensible après une heure et demie à deux heures pour reconnaître de l'acide azoteux. Dès lors, on ne peut plus s'apercevoir de la formation de l'oxyde supérieur de l'azote, qui continue encore, qu'avec le réactif de Griess.

Il est intéressant à noter que toutes ces sortes de platine reprennent, après un certain temps, leur faculté d'unir l'azote à l'oxygène. La seule différence, c'est que le noir de platine, ainsi que la mousse, agit mieux vers 250° et non pas vers 180°. J'ai effectué ces expériences avec toutes sortes de platine qui reposaient pendant cinq semaines, trois, six mois et deux ans.

Ce fait me fit supposer que le platine condense probablement l'azotite d'ammonium et l'ammoniaque contenus dans l'air et que les oxydes supérieurs de l'azote se forment justement par l'oxydation de l'ammoniaque. Cette supposition était appuyée par le fait qu'il passe une quantité facilement démontrable d'ammoniaque et d'acide azoteux de la surface nettoyée de chaque sorte de platine exposée à l'air et lavée avec de l'eau dans cette eau de la-

vage. Mais j'ai dû abandonner complètement cette idée à la suite des expériences que voici :

En chauffant une variété quelconque, sorte de platine longtemps reposée dans un courant d'hydrogène entre 180-200°, mais avant qu'elle ait été chauffée au-dessus de 250° et tant que l'hydrogène abandonnait de l'ammoniaque dans 5 centimètres cubes d'eau ; puis, en élevant la température à 250-280° et en y faisant passer de l'air pur, j'ai trouvé dans l'air sortant beaucoup d'acide azoteux. Par contre, ni la toile ni la mousse de platine n'avaient conservé la faculté d'unir l'azote à l'oxygène si, après l'avoir perdue, on les chauffait immédiatement à la susdite température dans un courant d'hydrogène. On a pu constater que l'hydrogène transformait en ammoniaque et en eau l'azote et l'oxygène condensés sur la surface du platine ou, plus probablement, la combinaison d'azote avec l'oxygène qui s'y trouvait et qu'au bout d'un certain temps, l'hydrogène échappa sans l'ammoniaque et sans vapeur d'eau. Cependant, le platine ne déterminait plus l'union de l'azote avec l'oxigène si on le chauffait, après ce nettoyage, immédiatement au-dessus de 250°, et si l'on faisait traverser par l'air pur. Il ne reprit plus cette faculté perdue, même en le chauffant au blanc.

Il faut conclure de ces faits *que le platine a perdu son action catalytique par le changement de sa structure moléculaire et non pas par l'azote et l'oxygène condensés sur sa surface ou bien par la condensation, la combinaison de l'azote avec l'oxygène.*

J'ai eu l'occasion d'observer que, si le platine très divisé n'était pas préalablement nettoyé dans un courant d'hydrogène, l'air qui l'a traversé à 120° abandonnait déjà à l'eau de lavage de l'ammoniaque et de l'acide azoteux. Je fis passer alors l'air non pas à travers l'eau, mais à travers 10 centimètres cubes de solution d'hydroxyde de sodium pur, que j'ai changé de 15 en 15 minutes pendant la croissance de la température et puis j'ai examiné sa teneur en acide azoteux. L'acide azoteux diminuait avec l'élévation de la température et à 234° on en constatait à peine des traces. Mais en arrivant à 250° et en laissant traverser le platine pendant cinq ou six minutes par l'air, l'hydroxyde de sodium provoquait une réaction incomparablement plus forte d'acide azoteux.

On peut se figurer qu'à une température élevée l'acide azoteux condensé sur la surface du platine ou bien toute autre combinaison provoquant la dissociation de l'acide azoteux, échappe suivant les lois du phénomène de la dissociation et qu'il y a, sous pression constante, un rapport contre la quantité du platine et celle de cette combinaison, qui dépend de la température. Cette suppo-

sition cependant est combattue par le fait que l'évaporation du produit provoquant la réaction de l'acide azoteux jusqu'à 234° continue, ensuite que l'air qui a traversé le platine au-dessus de 250° jusqu'à 400°, contient des produits présentant la réaction de l'acide azoteux.

Je soutiens donc, jusqu'à nouvelles expériences, l'opinion qui est conforme à la propriété connue du platine, c'est-à-dire qu'il influence la combinaison de l'azote avec l'oxygène à une température élevée, mais qu'il perd cette propriété, comme c'est connu, à l'inflammation de l'hydrogène, sous l'influence de la mousse de platine et qu'il ne la reprend plus qu'après une longue durée de temps.

IV. *L'azote se combine avec l'oxygène, même par l'oxydation lente du fer réduit par l'hydrogène.*

Ayant observé qu'à une certaine température, le platine très divisé détermine l'oxydation de l'azote libre, j'ai essayé de provoquer une action semblable avec du fer très divisé. J'ai réduit de l'oxyde de fer par l'hydrogène, en évitant de dépasser la température de 350°. Après l'avoir refroidi dans un courant d'hydrogène, je commençai à le chauffer dans le même tube de verre et dans un fourneau de Carius et dans un courant d'air pur et sec. Lorsque la température arriva à 190°, il y eut une forte absorption de gaz, ce qui dura jusqu'à 250°. L'air chassé à travers le fer passa par un peu de solution d'hydroxyde de sodium pur. Après une heure de chauffage, je n'ai pu constater la présence de l'acide azoteux dans l'hydroxyde de sodium que par de faibles traces. Mais en agitant l'oxyde de fer de couleur brun-jaunâtre avec un peu d'eau, j'y ai trouvé une réaction plus forte. D'après cela, le fer très divisé détermine l'union de l'azote avec l'oxygène, non seulement à la combustion vive, comme je l'ai déjà décrit, mais aussi à l'oxydation s'effectuant à une plus basse température. Il est remarquable que le fer réduit par l'hydrogène ne s'oxyde avec une vive incandescence pas même à la température de 400°. Même résistance, lorsque chauffé au delà de 100°, il fut jeté dans un alambic rempli d'air sec. Mais au contact de l'air humide l'oxydation avait lieu avec une vive incandescence. Par conséquent, l'oxydation vive du fer réduit dépend, non seulement de la division du fer, de la température à laquelle on l'a réduit, mais aussi de l'humidité de l'air. L'oxyde de fer formé à une basse température est mélangé également à un oxyde supérieur de l'azote, ou bien à l'azotate ou l'azotite de fer, cela ressort clairement du fait qu'étant nouvellement réduit par l'hydrogène, il s'échappe avec l'hydrogène de la vapeur d'eau et de l'ammoniaque.

N° 162. — Action de la chaleur sur le chloralammoniaque; par MM. A. BÉHAL et CHOAY.

Lorsqu'on chauffe le chloralammoniaque, il se décompose en chloroforme et en formiamide. La connaissance de ce dédoublement est due à Personne, mais la réaction est loin d'être intégrale: si, en effet, l'on cherche en chauffant à 100° quelle est la quantité de chloroforme formée par 100 grammes de chloralammoniaque, on trouve en moyenne 30 grammes. La quantité que l'on devrait obtenir dans l'équation ci-dessous est voisine de 72 grammes

$$CCl^3\text{-}\underset{H}{\overset{OH}{C}}\text{-}AzH^2 = HCCl^3 + H\text{-}COAzH^2.$$

Nous avons cherché quels sont les produits qui se forment dans cette réaction; ce sont les résultats obtenus jusqu'aujourd'hui que nous présentons. Nous continuons du reste cette étude.

Lorsqu'on a chauffé le chloralammoniaque jusqu'à 100° et qu'il ne distille plus de chloroforme, il reste dans le ballon une masse visqueuse, épaisse, à odeur légèrement alliacée, qui renferme du chlorhydrate d'ammoniaque, de la formiamide, et un certain nombre d'autres corps.

On peut en extraire facilement deux produits : l'un, le chloralimide, l'autre, un corps à chaîne fermée, que nous considérons comme la didéhydrotrichlorodioxypipérazine.

Chloralimide. — Le résidu est repris par quatre fois le volume d'alcool fort à l'ébullition. Il se dépose par refroidissement des aiguilles, que l'on fait bouillir d'abord avec cinq fois leur poids d'eau bouillante et que l'on fait ensuite recristalliser dans l'alcool à 45°.

On obtient ainsi un corps fusible à 168° et qui est le chloralimide déjà trouvé par MM. Pinner et Fuchs (*Ber.*, t. 10, p. 1068), mais que ces savants ne paraissent point avoir obtenu à l'état de pureté complète par l'action de l'acétate d'ammoniaque sur l'hydrate de chloral

	I.	II.	Calculé pour $C^2Cl^3H^2Az$.
C 0/0..............	16.57	16.50	16.27
H 0/0..............	1.22	1.72	1.36
Cl 0/0..............	72.42	»	72.69

Le rendement est d'environ 5 0/0 du poids du chloralammoniaque. Ce composé se combine au chlorure de platine en solution neutre

et alcoolique en donnant un chloroplatinate qui n'est autre que le chloroplatinate d'ammoniaque

	I.	II.	Calculé pour $(AzH^4Cl)^2PtCl^4$.
Pt 0/0	43.61	43·26	43.85
Cl 0/0.............	48.24	»	48.02

On a pris pour le poids atomique du platine 194,5. Chauffé avec de l'eau en tube scellé, le chloralimide ne donne rien à 150°; à 160° il y a une faible attaque, mais à 170-180°, il y a décomposition complète. On trouve à la partie inférieure du tube un liquide plus lourd que l'eau qui passe à la distillation avant ce dernier liquide et qui possède une odeur de chloroforme; il donne à l'analyse

		Calculé pour $CHCl^3$.
Cl 0/0	88.85	89.12

C'est du chloroforme.

Les tubes, à l'ouverture, laissent dégager un gaz qui est de l'acide carbonique. Le liquide est acide ; à la distillation, il donne de l'acide chlorhydrique et de l'acide formique.

Il se régénère dans cette opération du chloral. La solution alcoolique est distillée ; on recueille ce qui passe de 95 à 110°. On distille ce liquide sur l'acide sulfurique, on obtient ainsi un liquide huileux qui se combine avec l'eau en proportion ménagée, en dégageant beaucoup de chaleur et qui, par refroidissement, donne des cristaux. Ces cristaux, traités par la soude, donnent du chloroforme.

Évaporé à sec et repris par l'alcool absolu, il laisse un résidu de chlorhydrate d'ammoniaque, et l'alcool enlève de la formiamide En effet, l'alcool évaporé laisse un liquide coloré qui, bouilli avec la liqueur de Fehling, la réduit. Dans cette opération il se dégage de l'ammoniaque.

En résumé, théoriquement, sous l'influence de l'eau à 170°, le chloralimide se dédouble en chloroforme et en formiamide. Les corps observés sont des produits de décomposition de ceux-ci.

Didéhydrotrichlorodioxypipérazine. — Si l'on prend le résidu épuisé par l'alcool et qu'on le fasse bouillir avec une grande quantité d'eau, ou si l'on traite le résidu de l'action directe de la chaleur sur le chloralammoniaque de la même façon, on obtient une solution aqueuse colorée, qui laisse déposer des cristaux au bout de vingt-quatre heures, parfois de quarante-huit heures.

Ces cristaux sont essorés, décolorés par le noir animal en solution aqueuse, puis recristallisés dans l'alcool.

Dans ces conditions, on obtient un corps formant des prismes de 1 centimètre de longueur environ, incolores, insipides, inodores, peu solubles dans l'eau même bouillante, assez solubles dans l'alcool absolu, surtout à chaud, très solubles dans l'éther. Ce corps fond à 216-217°, puis se décompose presque immédiatement en dégageant des gaz ; il répond à la formule $C^4Cl^3H^5Az^2O^2$.

	I.	II.	Calculé pour $C^4Cl^3H^5Az^2O^2$.
C 0/0..............	22.12	22.11	21.86
H 0/0..............	»	2.45	2.27
Cl 0/0..............	48.45	48.11	48.51
Az 0/0.............	12.39	»	12.75

Ce corps est décomposé partiellement par le chlorure de platine en solution alcoolique neutre. Traité par l'anhydride acétique en excès soit en tube scellé à 159°, soit dans un ballon muni d'un réfrigérant, il donne un corps en longues aiguilles, presque insoluble dans l'eau, très soluble dans l'acide acétique, légèrement soluble dans l'alcool, peu soluble dans la benzine. On l'obtient en précipitant la solution dans l'acide acétique par l'eau et en le faisant recristalliser dans l'alcool. On l'obtient alors sous forme d'octaèdres qui n'appartiennent ni au système cubique ni au système orthorhombique, mais dérivent d'un prisme dont l'angle est voisin de 90°. Il ne fond pas sans se décomposer. Il ne s'altère qu'à haute température.

L'analyse de ce corps donne les chiffres suivants :

	I.	II.	III.	Calculé pour $C^6Cl^3H^5Az^2O^2$.
C 0/0..........	29.06	29.62	»	29.56
H 0/0..........	»	3.20	»	2.05
Cl 0/0..........	43.46	43.68	43.38	43.73

Il ne se combine plus au chlorure de platine ni en solution alcoolique neutre, ni en solution alcoolique acidulée par l'acide chlorhydrique.

Nous pensons que l'on doit considérer le premier des corps $C^4Cl^3H^5Az^2O^2$ comme la didéhydrotrichlorodioxypipérazine ; la réaction qui lui donnerait naissance serait la suivante :

```
   Cl²  AzH²                          Az
CCl/      \CHOH               CCl//  \CHOH
 |          |    = 3HCl +      |       |
CHOH\      /CCl²              CHOH\   /CCl²
  AzH²   Cl                         AzH
```

Ce qui semble démontrer cette manière de voir, c'est que l'anhydride acétique que nous pensions *a priori* devoir donner, soit une diacétine, soit un dérivé triacétylé, le groupe imide pouvant entrer en réaction, a fourni un dérivé de déshydratation et une monacétine.

Le corps doit, en effet, répondre à la formule de constitution

Az
ClC ⟋ ⟍ CHOCO-CH^3
HC ⟍ ⟋ CCl^2
Az

comme semble l'indiquer la propriété négative qu'il possède de ne plus se combiner au chlorure de platine.

Nous continuons l'étude de ces derniers corps et nous poursuivons la séparation des produits formés par l'action de la chaleur sur le chloralammoniaque ; nous étudions aussi les produits formés par le gaz ammoniacal en quantité insuffisante ou en excès à froid et à chaud sur le chloral.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

N° 163. — Sur un sulfate acide de cérium ;
par M. G. WYROUBOFF.

Contrairement à l'opinion de la grande majorité des chimistes, j'estime que la question de l'atomicité et du poids atomique du cérium et des métaux de son groupe, est loin d'être résolue.

On sait qne M. Mendéleeff guidé par des considérations théoriques sur la périodicité des poids atomiques, a proposé de changer les formules des deux oxydes du cérium qu'on notait anciennement CeO et Ce^3O^4, et d'en faire un sesquioxyde Ce^2O^3 et un bioxyde CeO^2. Le poids atomique qui était, d'après les recherches les plus récentes de Buhrig 94,4, devient ainsi 141,6.

Cette manière de voir reçut une confirmation en apparence décisive de la détermination de la chaleur spécifique que Hillebrand trouva égale à 0,04479 entre 0° et 100°, ce qui donne une chaleur atomique de 4,22 avec $Ce = 94,4$ et de 6,34 avec $Ce = 141,6$ ce dernier chiffre étant seul conforme à la loi de Dulong et Petit.

La considération des chaleurs spécifiques est à coup sûr fort intéressante, mais il ne faut pas oublier que la loi de Dulong et Petit est une loi essentiellement empirique qui souffre de nombreuses exceptions jusqu'ici parfaitement inexpliquables, et rien ne démontre que le cérium ne soit une de ces exceptions, et que

sa chaleur atomique trop faible aux températures moyennes, ne devienne normale à une température plus élevée. En tous cas, ce qui me paraît indiscutable, c'est qu'une propriété physique, quelle que soit l'importance qu'on y attache, ne peut servir à elle seule à lever les doutes, alors surtout qu'elle se trouve en contradiction, comme c'est ici le cas, avec d'autres propriétés physiques et surtout avec la plupart des fonctions chimiques.

On constate en effet :

Dans l'ordre des propriétés physiques : la fixité du chlorure, l'insolubilité des oxalates et des tartrates, la forme cubique de l'oxyde supérieur, l'isomorphisme des tungstate et molybdate avec la scheelite et la wulfenite et celui du sulfate avec le sulfate de cadmium à $8H^2O$.

Dans l'ordre des propriétés chimiques, la stabilité du sulfure, l'existence de sels neutres cristalisés et de nombreux sels basiques de l'oxyde supérieur, la basicité énergique de l'oxyde inférieur qui chasse l'ammoniaque de ses combinaisons et forme un carbonate, un sulfite et un hyposulfite neutres bien cristallisés.

A tous ces faits connus depuis longtemps qui contredisent formellement l'hypothèse de M. Mendéleeff et donnent raison à l'ancienne manière d'envisager les oxydes de cérium, j'en ajoute un nouveau qui me paraît être particulièrement démonstratif.

Le sulfate de l'oxyde inférieur du cérium se dissout un peu soit à l'état anhydre, soit à l'état hydraté, dans l'acide sulfurique concentré — 4,5 parties de sel anhydre dans 100 parties d'acide environ. Lorsqu'on évapore une semblable solution, on voit se déposer de petites aiguilles transparentes très brillantes dont le nombre augmente à mesure que l'acide sulfurique s'évapore. En chauffant jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de traces d'anhydride sulfurique, on obtient un sel acide parfaitement pur, très bien cristallisé et ayant pour formule $CeSO^4,SO^4H^2$ avec Ce — 94,4. La seule précaution à prendre consiste à ne pas chauffer trop fort vers la fin, car une température trop élevée décompose en partie le sel qui devient jaunâtre parce qu'il est souillé d'oxyde cérique.

L'analyse m'a donné :

	Calculé.	Trouvé.
SO^3	55.50	55.58
CeO	38.25	38.69
H^2O	6.25	5.73 (par diff.)
	100.00	100.00

A propos de l'analyse de tous les sulfates simples ou doubles

du cérium, je ferai remarquer qu'il importe beaucoup de précipiter d'abord le cérium par l'acide oxalique, et de ne doser l'acide sulfurique qu'après ; en suivant une marche inverse on arrive à des résultats tout à fait inexacts, car le sulfate de cérium fait avec le sulfate de baryte, comme avec tous les sulfates alcalins et alcalino-terreux, du reste, des composés insolubles ou extrêmement peu solubles.

Le sulfate acide de cérium est un sel très stable tant qu'il n'est pas en contact avec l'humidité ; mais il absorbe l'eau avec une avidité extraordinaire, se ternit à la surface, devient blanc et opaque sitôt qu'il est exposé à l'air libre. Les propriétés et son mode de formation le rapprochent d'une façon frappante des sulfates acides des métaux de la série magnésienne étudiés par M. C Schultz (*Pogg. Ann.*, t. **133**, p. 137 ; 1868).

Parmi ces sulfates tous remarquablement hygroscopiques, il en est qui sont fusibles et ne peuvent être obtenus de leur solution dans l'acide sulfurique que par refroidissement à une basse température et d'autres, comme ceux de magnésie et de manganèse, qui sont infusibles et s'obtiennent facilement par évaporation.

Le sel que je décris aujourd'hui rentre donc naturellement dans la série déjà longue des sulfates acides des monoxydes, tandis qu'il constituerait une exception absolument unique s'il était noté $(SO^3)^3Ce^2O^3.3SO^4H^2$ avec $Ce = 141,6$ les sels acides des sesquioxydes étant complètement inconnus, malgré les nombreuses tentatives faites pour les obtenir.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action de l'ammoniaque sur la méthyl-éthyl-acroléine; E. HOPPE (*Mon. f. Ch.*, t. **9**, p. 634-658). — La méthyl-éthyl-acroléine peut être avantageusement préparée par l'action déshydratante de la soude sur l'aldéhyde propylique. On emploie 50 grammes d'aldéhyde, 1000 grammes d'eau et 50 centimètres cubes de lessive de soude à 10 0/0; lorsque la réaction

est terminée, le produit se sépare en deux couches; on neutralise alors par l'acide sulfurique et on distille dans un courant de vapeur d'eau; la méthyl-éthyl-acroléine est entraînée sous la forme d'une huile : on n'a plus qu'à la rectifier dans un courant de gaz carbonique.

Traitée en solution éthérée par un courant de gaz ammoniac, la méthyl-éthyl-acroléine fournit un produit blanc, floconneux, mais extrêmement instable, et qui n'a pu être isolé à l'état de pureté. Chauffé à 100° avec un excès d'ammoniaque alcoolique, elle donne un liquide jaunâtre, alcalin, épais, qui se décompose par la distillation ainsi que par l'action des acides, et qui semble renfermer une base de la formule $C^{12}H^{25}Az^{3}$.

Si l'on chauffe ce produit à 200°, en tube scellé, tant qu'il perd de l'ammoniaque, c'est-à-dire pendant quarante heures environ, on obtient un mélange de bases, que l'on peut séparer par la distillation fractionnée. La première fraction, passant à 165-175°, est principalement formée par une picoline $C^{6}H^{7}Az$.

La fraction suivante, bouillant à 195-198°, est constituée par une parvoline $C^{9}H^{13}Az$, qui est, sans aucun doute, identique avec la parvoline obtenue par Waage dans l'action de l'ammoniaque sur l'aldéhyde propylique (voy. *Bull. Soc. chim.*, t. **40**, p. 500). Oxydée par le permanganate de potassium, cette base donne de l'acide isocinchoméronique ou $\alpha\beta'$-pyridinedicarbonique (point de fusion trouvé, 223°). On peut donc admettre que dans cette base les chaînes latérales occupent les positions α et β'.

Enfin, la dernière fraction, bouillant à 230-235°, paraît renfermer une base ayant pour formule $C^{12}H^{19}Az$: cette dernière n'a pas été isolée à l'état de pureté. AD. F.

Action de l'acide sulfureux sur la méthyl-éthyl-acroléine; E. LUDWIG (*Mon. f. Ch.*, t. **9**, p. 658-675). — Il résulte d'un travail encore inédit de Zeisel et Alic que l'aldéhyde crotonique en solution aqueuse absorbe énergiquement l'acide sulfureux avec production d'un acide, dont le sel barytique répond à la formule $(C^{4}H^{7}SO^{4})^{2}Ba$, et que l'oxydation par le brome en présence de l'eau convertit en acide β-sulfobutyrique. L'auteur a étendu cette réaction à la méthyl-éthyl-acroléine, après avoir constaté que la combinaison cristalline que fournit cette aldéhyde avec le bisulfite de sodium, ne se prête pas à une purification permettant d'en faire le point de départ d'un travail.

Un mélange de 10 grammes de méthyl-éthyl-acroléine et de 30 grammes d'eau est saturé à 0° de gaz sulfureux, puis chauffé en

vase clos à 80°; au bout de quatre heures, la dissolution est complète.

La liqueur brunâtre ainsi obtenue, saturée par le carbonate de baryum, puis filtrée et concentrée à 30° dans le vide, fournit une poudre cristalline blanche, qui constitue l'*oxyhexanedisulfonate* de baryum $C^6H^{12}O(SO^3)^2Ba + 2H^2O$; ce sel est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool; il se décompose par ébullition avec l'eau de baryte en sulfite de baryum et méthyl-éthyl-acroléine. L'acide correspondant aurait, d'après l'auteur, la formule de structure

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2 \\ CH^3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} SO^3H \\ CHOH\text{-}SO^3H \end{matrix}.$$

Le produit brut de la réaction de l'acide sulfureux sur la méthyl-éthyl-acroléine, étendu de son volume d'eau, puis concentré par ébullition à la pression ordinaire, et enfin saturé par le carbonate de baryum, fournit un produit gommeux, répondant à la formule $(C^6H^{11}O.SO^3)^2Ba$. Le même sel peut être également préparé en abandonnant, pendant plusieurs jours, à la température ordinaire, un mélange de méthyl-éthyl-acroléine et d'une solution aqueuse saturée d'acide sulfureux, puis en neutralisant par le carbonate de baryum. L'acide correspondant à ce sel aurait pour constitution

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2 \\ CH^3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} SO^3H \\ CHO \end{matrix}.$$

Traité par le brome en présence de l'eau, le sel barytique précédent se convertit en sulfocaproate de baryum, suivant l'équation

$$(C^6H^{11}SO^3)^2Ba + 2Br^2 + 2H^2O = 4HBr + C^6H^{12}O^2SO^3 + C^6H^{10}O^2SO^3Ba.$$

L'*acide sulfocaproïque* peut aussi être obtenu en oxydant par le brome et l'eau l'oxyhexanedisulfonate de baryum. La réaction est alors la suivante :

$$C^6H^{12}O(SO^3)^2Ba + 2Br^2 + 2H^2O = 4HBr + SO^4Ba + C^6H^{12}O^2SO^3.$$

Cet acide est un sirop incristallisable; le sel de baryum forme des lamelles hexagonales; le sel de calcium se présente en houppes cristallines renfermant $C^6H^{10}O^2SO^3Ca + 1,5H^2O$; le sel d'argent cristallise en lamelles ayant pour formule $C^6H^{10}O^2SO^3Ag^2$.

L'acide oxyhexanedisulfonique, traité par trois fois la quantité théorique d'amalgame de sodium à 4 0/0, en solution faiblement acide par l'acide sulfurique, se transforme en alcool hexylique sulfoné $\begin{matrix} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2 \\ CH^3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} SO^3H \\ CH^2OH \end{matrix}$. L'acide sulfoné correspondant à l'aldéhyde hexylique se comporte de la même façon. Cet

alcool sulfoné n'a pas été isolé à l'état de pureté; son sel de sodium est un sirop incolore, hygroscopique, soluble dans l'alcool. Soumis à la distillation sèche avec deux fois son poids de chaux, il donne un mélange d'alcools hexylique $C^6H^{14}O$ et hexylénique $C^6H^{12}O$.

AD. F.

Sur les huiles siccatives; A. BAUER et K. HAZURA (*Mon. f. Ch.*, t. **9**, p. 459-469). — *Acides oxylinoléiques de Mulder.* — D'après Mulder (*Bull. Soc. chim.*, t. **7**, p. 508), l'oxydation à l'air libre du linoléate de plomb donnerait naissance à un acide oxylinoléique $C^{16}H^{26}O^5$; l'oxydation ultérieure de celui-ci fournirait à son tour un hydrate $C^{16}H^{26}O^5 + H^2O$ et un anhydride $C^{32}H^{54}O^{11}$ de cet hydrate, la linoxyne.

L'un des auteurs ayant observé dans un travail antérieur (*Bull. Soc. chim.*, t. **49**, p. 140) que les acides liquides de l'huile de lin sont tous en C^{18} (acides oléique $C^{18}H^{34}O^2$, linolique $C^{18}H^{32}O^2$, linolénique et isolinolénique $C^{18}H^{30}O^2$), il résulte de là que les corps décrits par Mulder sont vraisemblablement des mélanges. Les auteurs ont donc repris le travail de Mulder et ils sont arrivés aux conclusions suivantes :

1° Les huiles siccatives se comportent toutes de la même façon vis à vis de l'oxygène de l'air; la rapidité de leur oxydation ne dépend que de la proportion d'acide linolénique qu'elles renferment et paraît proportionnelle à cette quantité;

2° L'oxydation ne consiste pas simplement en une saturation par l'oxygène des valences libres des acides non saturés, mais bien en une substitution d'oxhydriles à des atomes d'hydrogène, de façon à donner naissance à des groupements alcooliques;

3° L'oxydation des acides siccatifs et celle de leurs sels ne présentent aucune différence;

4° Dans l'oxydation à l'air des acides oléiques siccatifs, à la température ordinaire ou à celle de 80°, il se fait, consécutivement à l'oxydation, des produits de déshydratation résineux et insolubles dans l'éther, d'où l'on peut, par l'action des alcalis, régénérer des acides solubles dans l'éther;

5° On doit admettre que les oxydations qui concourent à la dessiccation des huiles portent uniquement sur les acides linolique, linolénique et isolinolénique, car l'acide oléique lui-même ne donne pas de produit solide en s'oxydant à l'air.

Dessiccation des huiles. — Lorsqu'on abandonne à l'air une couche mince d'huile de lin, l'oxydation porte d'abord sur la glycérine des glycérides qu'elle renferme (oléine, palmitine, myris-

tine), d'où résulte l'acidité croissante du produit. Il se produit en même temps le glycéride d'un anhydride oxylinoléique, composé envisagé par Mulder comme anhydride oxylinoléique et appelé par lui linoxyne; ce composé mérite plutôt le nom d'oxylinoléine; il est d'ailleurs possible que par une oxydation ultérieure l'oxylinoléine se convertisse facilement en linoxyne. AD. F.

Oxydation des acides gras non saturés au moyen du permanganate de potassium; K. HAZURA (*Mon. f. Chem.*, t. **9**, p. 469-475). — L'auteur s'est efforcé de confirmer, par un certain nombre d'exemples, la loi qu'il avait précédemment formulée (*Bull. Soc. chim.*, t. **49**, p. 141) relativement à l'oxydation des acides gras non saturés : « Les acides gras non saturés, soumis à l'oxydation par le permanganate de potassium en solution alcaline, fixent autant d'oxhydriles qu'ils renferment de valences libres et se convertissent en oxyacides saturés contenant le même nombre d'atomes dans leurs molécules. »

Il a reconnu que, conformément à cette loi, l'acide érucique $C^{22}H^{42}O^{2}$ se convertit en un acide dioxybéhénique $C^{22}H^{42}O^{2}(OH)^{2}$, fusible à 132-133°; l'acide brassidique en un acide dioxybéhénique isomérique, et l'acide undécylénique $C^{11}H^{20}O^{2}$, en un acide dioxyundécylénique $C^{11}H^{20}O^{2}(OH)^{2}$ fusible à 84-86°.

Par contre, l'acide stéarolique $C^{18}H^{32}O^{2}$, au lieu de donner, conformément à la règle, un acide sativique $C^{18}H^{32}O^{2}(OH)^{4}$, fournit un acide stéaroxylique $C^{18}H^{32}O^{2}.O^{2}$, fusible à 86°, et déjà décrit par Overbeck (*Lieb. Ann. Chem*, t. **140**, p. 63). Or, si l'on observe que l'acide stéarolique renferme une triple liaison dans sa molécule, on pourra admettre que la loi énoncée plus haut ne s'applique qu'aux composés renfermant seulement des liaisons doubles, et que les acides à liaison triple donnent par oxydation des oxyacides renfermant deux oxhydriles fixés sur le même atome de carbone, par conséquent instables et se transformant spontanément par déshydratation en acides acétoniques.

Reste à expliquer le mécanisme en vertu duquel s'accomplit la fixation d'oxhydriles sur les composés non saturés. Wagner, qui a étudié l'oxydation des hydrocarbures non saturés, admet que l'eau se dédouble en hydroxyle, qui se fixe sur le corps non saturé et en hydrogène, qui est brûlé par le permanganate : cette explication est indépendante de l'alcalinité de la liqueur. Saytzeff, au contraire, admet que le permanganate cède d'abord de l'oxygène au composé non saturé, et que le produit oxygéné s'hydrate ensuite sous l'influence de l'alcalinité du milieu. Or, il résulte des

expériences de l'auteur que l'oxydation de l'acide chanvroléique ne réussit que par le permanganate en solution alcaline et qu'on ne peut la réussir en milieu neutre, même en employant le peroxyde d'hydrogène. C'est donc l'explication de Saytzeff qui doit être adoptée.

L'auteur ajoute en terminant que, dans l'oxydation des acides non saturés, on augmente notablement le rendement en oxyacide en diminuant la durée de l'action du permanganate; le réactif, en effet, détruit l'oxyacide une fois formé et le transforme en acides inférieurs. On évite cet inconvénient en traitant le produit brut par l'acide sulfureux dès qu'on juge la réaction suffisamment avancée : on réduit ainsi l'excès de permanganate en même temps qu'on redissout le peroxyde hydraté qui a pris naissance dans l'oxydation; il ne reste à l'état insoluble que les oxyacides que l'on se propose d'obtenir. AD. F.

Sur les acides oléiques siccatifs (VII); **K. HAZURA** et **A. GRÜSSNER** (*Mon f. Chem.*, t. **9**, p. 475-485). — Le présent mémoire est consacré à l'étude des acides liquides de l'huile de ricin. Pour les préparer, les auteurs saponifient l'huile par la potasse alcoolique; ils reprennent par un excès d'eau le produit de la saponification, neutralisent la solution par l'acide acétique et précipitent par l'acétate de plomb; le précipité plombique est séché et épuisé par l'éther; la solution éthérée est enfin traitée par l'acide sulfurique en léger excès, filtrée, lavée à l'eau et évaporée.

L'oxydation de l'acide ricinoléique brut ainsi préparé a été effectuée par la méthode précédemment décrite au moyen du permanganate de potassium en solution alcaline. Elle a fourni :

1° Un *acide trioxystéarique* $C^{18}H^{36}O^5$, fusible à 140-142°, et peu soluble dans l'éther; 2° un *acide iso-trioxystéarique*, fusible à 110-111°, et très soluble dans l'éther; 3° enfin de l'acide azélaïque $C^9H^{16}O^4$.

L'acide trioxystéarique est peu soluble dans l'eau chaude, l'éther, l'alcool froid, assez soluble dans l'acide acétique et dans l'alcool bouillant, insoluble dans la benzine, le toluène, le sulfure de carbone, le chloroforme, l'éther de pétrole. L'acide iodhydrique le réduit à l'état d'acide stéarique; l'anhydride acétique le convertit en un dérivé triacétylé, sirop incolore, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ses sels alcalins sont solubles dans l'eau et cristallisables; celui de potassium forme des aiguilles microscopiques anhydres; celui de sodium se présente en petites aiguilles

renfermant une demi-molécule d'eau de cristallisation; les sels des métaux lourds et alcalino-terreux sont des précipités amorphes, insolubles dans l'eau.

L'acide isotrioxystéarique forme des aiguilles microscopiques peu solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'éther et dans l'alcool, assez solubles dans l'acide acétique, la benzine, le toluène, insolubles dans le sulfure de carbone et dans l'éther de pétrole. Il donne, par l'anhydride acétique, un dérivé triacétylé semblable à son isomère, et par l'acide iodhydrique, de l'acide stéarique. Ses sels alcalins sont solubles et cristallisables; celui de potassium forme de petites aiguilles anhydres; celui de sodium se présente en prismes rhombiques contenant 1 molécule d'eau de cristallisation; les sels métalliques et alcalino-terreux sont des précipités amorphes, insolubles dans l'eau.

Des faits qui précèdent, les auteurs tirent les conclusions suivantes : l'acide ricinoléique brut est un mélange de deux acides isomériques de la formule $C^{18}H^{34}O^{3}$, donnant par oxydation, l'un l'acide trioxystéarique, l'autre l'acide isotrioxystéarique, et qu'on peut appeler *acides ricinolique* et *ricinisolique;* le second de ces deux acides existe dans l'huile en proportion sensiblement double de son isomère.

L'absence d'acide dioxystéarique parmi les produits d'oxydation des acides de l'huile de ricin permet de conclure qu'ils ne renferment pas d'acide oléique, et par suite que l'huile elle-même ne contient pas d'oléine. C'est la seule huile qu'on ait actuellement signalée comme ne renfermant pas de glycéride. AD. F.

Recherches sur les hydrates de carbone (III); **M. HÖNIG** et **L. JESSER** (*Mon. f. Ch.*, t. **9**, p. 562-579).— L'un des auteurs a indiqué dans un précédent mémoire (*Bull.*, t. **49**, p. 265), un procédé pour préparer le lévulose anhydre au moyen de l'inuline. Si l'on évite dans cette préparation l'emploi de l'alcool, le lévulose se dépose en cristaux hydratés, et renfermant $2C^{6}H^{12}O^{6} + H^{2}O$.

Le pouvoir rotatoire du lévulose anhydre varie avec la température et avec la concentration des solutions employées. A la température de 20°, on peut exprimer la relation qui existe entre ce pouvoir rotatoire et la concentration de la solution par l'expression

$$[\alpha]_D^{20} = -113,9635 + 0,25831\,q,$$

dans laquelle q représente la teneur centésimale du liquide en lévulose.

La relation entre la température et le pouvoir rotatoire peut être représentée par l'expression

$$[\alpha]_D^t = -a + 0,67142t.$$

Le pouvoir réducteur du lévulose pour les solutions alcalines de cuivre est toujours inférieur à celui du dextrose, jusqu'à une richesse maxima de 1 0/0 en sucre, et pourvu que l'ébullition de la liqueur soit de 2 minutes environ. On peut exprimer la relation qui existe entre les quantités x de sucre employé et y de sucre réduit par l'équation

$$y = -5,372 + 1,91856x - 0,0007605x^2.$$

La densité du lévulose anhydre est de 1,6691 à la température de 17°,5.

Enfin, le sucre interverti est un mélange à poids égaux de lévulose et de dextrose. AD. F.

Décomposition par les amides de corps azotés de la famille des amines; Br. LACHOWICZ (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 695). — L'hydrobenzamide réagit sur les amines à la température du bain-marie, avec dégagement d'ammoniaque et formation de dérivés benzylidéniques, suivant les équations :

$$(C^6H^5\text{-}CH)^3Az^2 + 3AzH^2R' = 2AzH^3 + 3C^6H^5.CH{=}AzR'$$

ou $$(C^6H^5\text{-}CH)^3Az^2 + 6AzHR'' = 2AzH^3 + 3C^6H^5\text{-}CH{=}(Az{=}R'')^2.$$

L'auteur a préparé par cette réaction les composés suivants :

La *benzylidène-aniline* $C^6H^5.CH = AzC^6H^5$ (au moyen de l'aniline), en lamelles rhombiques fusibles à 49° ;

La *benzylidène-chloraniline* $C^7H^6.AzC^6H^4Cl$ (au moyen de la m.-chloraniline), liquide bouillant à 338° ;

La *benzylidènedichloraniline* $C^7H^6.AzC^6H^3Cl^2$ (au moyen de la p.-dichloraniline fusible à 63°), en lamelles fusibles à 84° ;

La *benzylidène-nitraniline* $C^7H^6.AzC^6H^4(AzO^2)$ (au moyen de la p.-nitraniline), en aiguilles jaunes, fusibles à 115° ;

La *benzylidène-nitraniline* $C^7H^6.AzC^6H^4(AzO^2)$ (au moyen de la m.-nitraniline), en aiguilles jaunes, fusibles à 73° ;

La *benzylidène-o.-toluidine* $C^7H^6.AzC^7H^7$, bouillant à 309-310° sous 745 millimètres de pression;

La *benzylidène-α-naphtylamine* $C^7H^6.Az.C^{10}H^7$, en lamelles jaunes fusibles à 73° ;

La *benzylidène-β-naphtylamine*, en aiguilles jaunes fusibles à 101° ;

Le *benzylidène-dipipéryle* $C^6H^5-CH=(Az.C^5H^{10})^2$, fusible à 81°.

La furfuramide réagit également à une température peu élevée sur les amines avec dégagement d'ammoniaque; les produits ainsi formés n'ont pas encore été étudiés.

La plupart des amines paraissent réagir facilement sur la pipéridine avec dégagement d'ammoniaque : c'est ainsi que la formamide fournit, à la température du bain-marie, un liquide huileux, bouillant à 217-220°, et constituant le *formopipéride* $C^5H^{10}Az.CHO$. Ce corps est soluble dans la plupart des réactifs neutres. Sa densité à 23° est 1,0193. AD. F.

Combinaisons des bases organiques avec les sels des métaux lourds; Br. LACHOWICZ et Fr. BANDROWSKI (*Mon. f. Ch.*, t. **9**, p. 510-518). — L'aniline, agitée avec une solution aqueuse neutre de chlorure de zinc, y produit immédiatement un précipité cristallin blanc, ayant pour formule $(C^6H^5.AzH^2)^2ZnCl^2 + 2H^2O$. Ce corps est presque insoluble dans l'eau; il cristallise dans l'alcool bouillant en longues aiguilles, qui ne fondent pas encore à 230°.

Les dérivés chlorés, nitrés ou hydroxylés de l'aniline ne fournissent pas de combinaisons analogues.

L'o.-toluidine fournit dans les mêmes conditions un composé analogue, presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool bouillant, et répondant à la formule $(C^7H^9Az)^2ZnCl^2 + 2H^2O$.

La p.-toluidine fournit un composé analogue, ayant pour composition $(C^7H^9Az)^2ZnCl^2 + 3H^2O$.

L'α-m.-xylidine donne de même un sel ayant pour formule $(C^8H^{11}Az)^2ZnCl^2$.

Les dérivés de substitution de l'aniline dans le groupe AzH^2 ne se combinent pas avec le chlorure de zinc.

L'aniline se combine avec le sulfate de cuivre dans les mêmes conditions qu'avec le chlorure de zinc, en donnant un composé d'un jaune verdâtre, de la formule $(C^6H^7Az)^2SO^4Cu$.

La méthylaniline fournit dans les mêmes conditions un précipité vert clair, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, et renfermant $C^7H^9Az + 2SO^4Cu + 4CuO$.

La diméthylaniline ne se combine pas avec le sulfate de cuivre.

L'α-naphtylamine ne se combine ni avec le chlorure de zinc, ni avec le sulfate de cuivre, ni avec le chlorure mercurique; agitée en solution benzénique ou éthérée avec une solution aqueuse de nitrate mercureux, elle donne un précipité blanc.

La β-naphtylamine se comporte comme son isomère avec le chlorure de zinc et avec le nitrate mercureux; elle donne avec le chlorure mercurique une combinaison cristalline blanche, et, avec le sulfate de cuivre, un précipité amorphe rouge-brique, ayant pour composition $(C^{10}H^9Az)^2SO^4Cu$.

La pyridine donne, avec le chlorure de zinc, un dérivé soluble dans l'alcool bouillant, et renfermant $(C^5H^5Az)^2ZnCl^2 + H^2O$.

L'α-picoline fournit un dérivé analogue $(C^6H^7Az)^2ZnCl^2$; la quinoléïne donne la combinaison $(C^9H^7Az)^2ZnCl^2$, déjà décrite par Schiff. Enfin la pipéridine donne, avec le chlorure de zinc, un précipité blanc, amorphe, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, et paraissant renfermer $C^5H^{11}Az + ZnCl^2 + 3ZnO$. AD. F.

Action des amines aromatiques primaires sur le benzile; F. X. BANDROWSKI (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 685-695). — La combinaison des amines avec le benzile se produit à des températures comprises entre 100 et 150°, avec un rendement variant de 50 à 90 0/0 du rendement théorique. Certaines bases, telles que l'aniline et l'o.-toluidine, fournissent seulement des dérivés monosubstitués; d'autres, comme la p.-toluidine et l'α-naphtylamine, donnent un mélange de dérivés mono- et disubstitués.

L'*anilbenzile* $C^6H^5.CO-C(AzC^6H^5)-C^6H^5$ cristallise dans l'alcool en longs prismes jaunes, paraissant appartenir au système triclinique, et fusibles à 105°. Les acides concentrés le dédoublent à une température peu élevée en aniline et benzile.

L'*o.-crésylbenzile* $C^6H^5-CO-C(AzC^7H^7)-C^6H^5$ cristallise dans la benzine en grandes lames jaunes, fusibles à 104°, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther.

Le *p.-crésylbenzile* forme de longues aiguilles jaunes, fusibles à 116-117°; les acides concentrés le dédoublent à une température peu élevée en benzile et p.-toluidine.

Les eaux-mères d'où s'est déposé le p.-crésyl-benzile fournissent par concentration une poudre cristalline d'un jaune clair, fusible à 161°, qui n'est autre que le *p.-dicrésylbenzile*

$$C^6H^5-C(AzC^7H^7)-C(AzC^7H^7)-C^6H^5.$$

L'α-naphtylamine, en réagissant à 160° sur la benzile, donne un mélange de deux corps que l'on peut séparer par l'action de l'alcool. Le produit soluble constitue l'*α-naphtylbenzile* $C^6H^5-CO-C(AzC^{10}H^7)-C^6H^5$; il forme de belles aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à 138-139°. Le composé insoluble est le *di-α-*

naphtylbenzile $C^6H^5-C(AzC^{10}H^7)-C(AzC^{10}H^7)-C^6H^5$; il cristallise dans la benzine en aiguilles d'un jaune foncé, fusibles à 218-219°.

L'*o.-crésylbenzoïne* $C^6H^5-CHOH-C(AzC^7H^7)-C^6H^5$ s'obtient en chauffant à 150° un mélange à parties égales de benzoïne et d'o.-toluidine: ce composé cristallise dans l'éther en fines aiguilles soyeuses, d'un jaune citron, fusibles à 141°, peu solubles dans l'alcool. AD. F.

Nouvelles remarques sur les changements des liaisons dans les phénols; J. HERZIG et S. ZEISEL (*Mon. f. Ch.*, t. **9**, p. 882-900). — Les auteurs ont indiqué dans un précédent mémoire (*Bull. Soc. ch.*, t. **50**, p. 457) la formation d'une huile neutre, insoluble dans la potasse, lorsqu'on traite dans des conditions déterminées la phloroglucine par un mélange d'iodure d'éthyle et de potasse alcoolique. Cette huile, qui bout à 190-193°, sous une pression de 24 millimètres, est un mélange de différents composés qui n'ont pu être séparés les uns des autres, mais qui fournissent, par l'action de l'acide iodhydrique, quelques produits cristallisables.

On chauffe cette huile dans un appareil à reflux avec de l'acide bouillant à 127° tant qu'il se dégage de l'iodure d'éthyle, puis on le reprend par l'éther, et on lave la solution éthérée par la potasse. L'éther retient en dissolution de l'hexa-éthylphloroglucine, qui sera décrite plus loin.

La solution alcaline, décolorée au bisulfite de sodium, et acidulée par l'acide chlorhydrique, cède à l'éther un mélange de corps, d'où l'on peut extraire par cristallisation dans l'alcool à 60 0/0 bouillant : 1° de la tétra-éthylphloroglucine, peu soluble; 2° de la penta-éthylphloroglucine, plus soluble.

La *tétra-éthylphloroglucine* forme des prismes clinorhombiques incolores, fusibles à 209-210°, assez solubles dans l'alcool dilué bouillant, peu solubles à froid dans l'acide acétique, l'alcool, l'esprit de bois, insolubles dans l'eau, solubles dans les alcalis et les carbonates alcalins avec formation d'un dérivé monométallique. Elle ne contient pas de groupe éthoxyle éliminable par l'acide iodhydrique.

Chauffée avec un excès d'iodure d'éthyle et de la potasse, elle donne une penta-éthylphloroglucine renfermant un seul groupe éthoxyle.

Chauffée avec un mélange d'anhydride acétique et d'acétate de sodium, elle fournit des lamelles rhombiques, fusibles à 60-62°,

très solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique, et ayant pour formule $C^{14}H^{21}O^{2}(C^{2}H^{3}O)$.

Traitée en solution alcoolique par le brome, elle donne un dérivé cristallin, soluble dans le chloroforme et dans les alcalis, et paraissant avoir pour compositiou $C^{14}H^{21}BrO^{3}$.

Bien que cette tétra-éthylphloroglucine soit sans action sur la phénylhydrazine, les auteurs estiment qu'on doit représenter sa constitution par l'une des deux formules :

C.OH
$C^{2}H^{5}.C$ $C(C^{2}H^{5})^{2}$
OC CO
$CH.C^{2}H^{5}$

ou

C.OH
$C^{2}H^{5}.C$ $CH.C^{2}H^{5}$
OC CO
$C(C^{2}H^{5})^{2}$

La *penta-éthylphloroglucine* fond à 91-95°. Elle est identique avec le corps décrit dans le mémoire cité plus haut. Elle se dissout dans les alcalis, avec formation d'un dérivé monométallique.

Abandonnée à elle-même, elle se décompose peu à peu et se transforme à la longue en une huile rougeâtre. Elle donne, par l'anhydride acétique, un dérivé qui n'a pu être purifié, et, par le brome, un produit de substitution monobromé, insoluble dans la potasse.

L'*hexa-éthyl-phloroglucine* distille à 200-205° sous une pression de 27 millimètres, et cristallise ensuite en grandes lamelles hexagonales ou orthorhombiques, fusibles à 65-68°. Elle ne renferme pas de groupe éthoxyle éliminable par l'acide iodhydrique. Elle est isomérique avec le composé décrit dans le mémoire cité plus haut. Bien qu'elle ne réagisse ni sur l'hydroxylamine ni sur la phénylhydrazine, les auteurs lui attribuent la structure

CO
$(C^{2}H^{5})^{2}C$ $C(C^{2}H^{5})^{2}$
OC CO
$C(C^{2}H^{5})^{2}$

AD. F.

Recherches sur la quercétine et ses dérivés (III); **J. HERZIG** (*Mon. f. Ch.*, t. **9**, p. 537-548). — En poursuivant ses recherches sur la quercétine, l'auteur a été conduit à de nouvelles déterminations du poids moléculaire de cette substance. La méthode qui lui a paru la meilleure consiste à doser quantitativement l'acétyle et l'alcoyle dans les dérivés acétyl-alcoylés de la quercétine : on parvient ainsi à l'expression la plus simple possible du poids moléculaire de la quercétine.

Le groupement acétyle peut être dosé par la méthode connue au moyen de l'hydrate de baryum. On peut aussi le déterminer en dédoublant les dérivés dont il s'agit par l'acide sulfurique concentré (méthode de Liebermann) et en pesant l'alcoylquercétine provenant de ce dédoublement.

Le dosage des groupes alcooliques peut être effectué par la méthode de Zeisel; il convient, dans le cas particulier, d'employer de l'acide iodhydrique mélangé de 6-8 0/0 (en volume) d'anhydride acétique.

Ces différentes déterminations, effectuées sur l'acétyl-méthylquercétine ainsi que sur l'acétyl-éthylquercétine, démontrent que ces dérivés renferment tous deux quatre groupes alcooliques pour un groupe acétyle; elles prouvent, en outre, que le poids moléculaire minimum de la quercétine est de 290 à 294.

D'autre part, l'auteur fait observer que, tandis que la quercétine et les alcoylquercétines sont colorées en jaune, l'acétylquercétine et les acétyl-alcoyl-quercétines sont incolores; or, ce changement de coloration ne tient pas à une saturation d'atomes d'hydrogène dans des hydroxyles par des radicaux, car les alcoylquercétines ne renferment plus d'hydroxyles, puisqu'elles sont insolubles dans les alcalis. L'introduction d'acétyle dans les combinaisons organiques privées d'hydroxyles ne produit de changement de coloration, d'après ce que nous savons aujourd'hui, que lorsqu'elle se fait par l'intermédiaire de groupements quinoniques. On peut donc admettre que c'est par un tel groupement que s'opère l'introduction de l'acétyle dans les alcoylquercétines; mais il faut alors admettre également que les acétyl-alcoyl-quercétines renferment deux groupes acétyle; ce qui conduit à doubler le poids moléculaire trouvé plus haut, c'est-à-dire à le considérer comme égal à 584.

L'acétyl-éthyl-quercétine, dont on a parlé plus haut, n'a pas encore été décrite. On l'obtient en chauffant dans un appareil à reflux un mélange d'éthylquercétine, d'anhydride acétique et d'acétate de sodium. Elle cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles blanches, fusibles à 151-153°. AD. F.

Recherches sur la quercétine et ses dérivés (IV); **J. HERZIG** (*Mon. f. Ch.*, t. **9**, p. 548-562). — La rhamnétine peut être préparée par la méthode qu'ont indiquée Liebermann et Hörmann (*D. ch. G.*, t. **11**, p. 1618), en partant de la xanthorhamnine; mais on peut aussi l'extraire directement de la graine de Perse en opérant comme il suit: l'extrait alcoolique de graine

de Perse est dissous dans l'eau, et la solution traitée par l'acide sulfurique dilué, de façon à dédoubler les glucosides ; on filtre pour recueillir la matière colorante jaune en suspension dans le liquide, et on la lave à l'eau, puis à l'alcool bouillant. Le produit ainsi obtenu est identique avec la rhamnétine de Liebermann et Hörmann, et donne une acétyle-rhamnétine présentant des propriétés identiques avec celles qu'ont décrites ces auteurs (*Bull. Soc. chim.*, t. **22**, p. 338).

En traitant la rhamnétine par l'iodure de méthyle et la potasse, on obtient une méthyle-rhamnétine qui est identique, par toutes ses propriétés et par sa composition, avec la méthyle-quercétine.

L'éthyle-rhamnétine, préparée par la même méthode, cristallise, au contraire, en belles aiguilles jaunes, fusibles à 106-108°, et différentes, par conséquent, de l'éthyle-quercétine qui fond à 120-122° : cette éthyle-rhamnétine fournit un dérivé acétylé fusible à 155-157° et d'où on peut la régénérer par saponification.

Des faits précédents l'auteur a conclu que la rhamnétine est un dérivé méthyle de la quercétine; il a contrôlé cette hypothèse en dosant par la méthode de Zeisel le méthyle que renferment l'acétyl-rhamnétine et la rhamnétine : ces dosages indiquent en outre que, si l'on admet pour la quercétine le poids moléculaire 584, la rhamnétine a elle-même un poids moléculaire de 612 et est un dérivé diméthylé de la quercétine. AD. F.

Matières colorantes dérivées de la pipéridine; Br. LACHOWICZ (*Mon. f. Chem.*, t. **9**, p. 505). — Toutes les quinones réagissent à une température plus ou moins élevée sur la pipéridine, pour donner naissance à des matières colorantes, insolubles dans l'eau, et facilement altérables par les acides et par les alcalis.

La benzoquinone réagit à la température ordinaire sur une solution alcoolique de pipéridine, avec dégagement de chaleur; on termine la réaction au bain-marie ; il se dépose des aiguilles d'un violet rougeâtre, à éclat métallique bleu, répondant à la formule $C^6H^2O^2(AzC^5H^{10})^2$, et il reste en solution de l'hydroquinone. La réaction est donc la suivante :

$$3C^6H^4O^2 + 2C^5H^{11}Az = 2C^6H^4(OH)^2 + C^6H^2O^2(AzC^5H^{10})^2.$$

Cette substance fond à 178°; les acides la détruisent à chaud avec formation de pipéridine et d'une matière brune, amorphe. On peut également la préparer en abandonnant au contact de

l'air un mélange d'hydroquinone et de pipéridine en solution alcoolique : l'air agit ici comme oxydant.

La toluquinone, traitée par un excès de pipéridine en présence d'alcool, fournit des aiguilles d'un brun clair, fusibles à 105°.

La phénanthrènequinone donne une matière colorante d'un rouge foncé, qui n'a pu être complètement purifiée. AD. F.

Sur le cinnamyldiéthylacétate d'éthyle; F.-E. MATTHEWS (*Chem. Soc.*, t. **58**, p. 38). — L'auteur a modifié le procédé qui lui a permis d'obtenir cette substance en partant de l'aldéhyde benzoïque et du diéthylacétylacétate d'éthyle. Il sature par l'acide chlorhydrique le mélange de ces deux substances maintenu à 0° et l'abandonne à lui-même pendant un mois, en ayant soin pendant ce temps de resaturer de gaz chlorhydrique à deux ou trois reprises. Il se dépose alors des cristaux, et le mélange finit par se prendre en masse. Le solide ainsi obtenu fond à 101-102°; c'est le cinnamyldiéthylacétate d'éthyle $C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}C(C^2H^5)^2CO^2C^2H^5$.

Sous l'influence de la baryte, il se dédouble comme l'indique l'équation suivante :

$$2(C^{17}H^{22}O^3) + 2BaH^2O^2 = (C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}COO)^2Ba + [CH(C^2H^5)^2COO]^2Ba + 2C^2H^6O.$$

A. C.

Sur les acides bromo-azélaïque et oxyazélaïque; A. BUJARD et C. HELL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 68). — Lorsqu'on fait agir en tubes scellés le brome sur l'acide azélaïque finement pulvérisé, après avoir ajouté une petite quantité de phosphore amorphe, la réaction, très longue sans phosphore, s'accomplit en trois heures au bain-marie. Le produit jaune sirupeux qu'on obtient, débarrassé d'acide bromhydrique au bain-marie, est lavé à l'eau chaude, et après avoir séjourné pendant très longtemps dans l'air sec, il fournit des cristaux formés d'un mélange d'acides monobromé et dibromé. Bouillis avec une grande quantité d'eau, ces cristaux se dissolvent, mais ne fournissent, par le refroidissement, qu'une huile incristallisable.

En faisant bouillir ce mélange d'acides bromés avec de la soude étendue, on le transforme en acide oxyazélaïque. On concentre la liqueur, on l'acidifie par l'acide sulfurique et on l'épuise par l'éther; ces épuisements doivent être longtemps répétés pour que tout l'acide oxyazélaïque soit dissous. On obtient ainsi un mélange d'acide azélaïque et d'acide hydroxyazélaïque, qu'on sépare en profitant de ce fait que le premier est un acide beaucoup moins

énergique que le second, et que son sel d'ammonium se décompose lorsqu'on évapore sa solution. On dissout donc le mélange dans l'ammoniaque, on évapore, et les premières portions qui cristallisent renferment tout l'acide azélaïque. Le sel d'ammonium de l'acide oxyazélaïque cristallise ensuite; on le transforme en sel de zinc par le sulfate de zinc, on met l'acide en liberté au moyen de l'acide sulfurique, et on purifie la poudre cristalline obtenue par cristallisation dans l'eau ou dans l'éther.

L'*acide monohydroxyazélaïque* ou *azélomalique*

$$C^7H^{13}.(OH).(CO^2H)^2,$$

ainsi obtenu est cristallisé en masses agglomérées en boules, fusibles à 91°, se transformant en anhydride à 100°; il est très soluble dans l'eau et l'alcool, moins soluble dans l'éther. L'acide sulfurique concentré lui enlève de l'eau et le transforme en anhydride; ce fait se produit lorsqu'on met l'acide en liberté, en traitant son sel de zinc par l'acide sulfurique concentré.

Les auteurs ont étudié différents sels de l'acide oxyazélaïque; ce sont des poudres cristallines. A. FR.

Action de l'argent en poudre sur l'α-bromopropionate d'éthyle; C. HELL et M. ROTHBERG (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 60). — On chauffe pendant quelques heures au bain d'huile à 150-160°, 40 grammes d'α-bromopropionate d'éthyle bouillant à 156-160°, avec son poids d'argent finement divisé. On décante le liquide brun formé, on en enlève les dernières portions au bromure d'argent au moyen de l'éther, et on soumet le produit à la distillation fractionnée. Le liquide qui distille au-dessous de 200°, renferme du propionate d'éthyle, de l'acrylate, et du bromopropionate non altéré.

La portion 225-235°, saponifiée par la potasse alcoolique, fournit une masse cristalline, qu'on distille dans un courant de vapeur d'eau. Il passe en petite quantité un acide volatil qui se retrouve dans les portions bouillant plus haut. Le résidu se prend en une masse cristalline composée d'un acide peu soluble, fusible à 192-193° et d'un acide facilement soluble, fusible à 119-120°. Ce sont là les deux acides *diméthylsucciniques symétriques*.

La portion qui bout à 240-250°, saponifiée par la potasse alcoolique, fournit une huile jaune épaisse, qu'on distille dans un courant de vapeur; on obtient ainsi l'acide volatil signalé plus haut, qui, purifié par plusieurs cristallisations, fond à 96° et répond, par sa composition, à la formule de l'*anhydride pyrocinchonique*

$C^6H^6O^3$. Le résidu de la distillation renferme les deux acides diméthylsuccíniques symétriques ; le plus soluble, fusible à 119-120°, prédomine.

La saponification de la portion bouillant au-dessus de 250° fournit un polymère de l'acide acrylique. A. FB.

Sur la constitution de la primuline ; A.-G. GREEN (*Chem. Soc.*, t. **55**, p. 227). — Quand on traite la paratoluidine par du soufre, dans la proportion de quatre à cinq atomes de soufre pour deux molécules de paratoluidine, à 175° il se dégage de l'hydrogène sulfuré et on obtient un mélange de deux bases : la dihydrothiotoluidine et la primuline.

La première de ces bases s'isole facilement, en faisant bouillir le produit de la réaction avec de l'acide chlorhydrique dilué d'un volume et demi d'eau, précipitant ensuite par la soude, distillant et faisant cristalliser dans l'alcool amylique.

Cette base est une magnifique substance cristallisée en longues aiguilles irisées, fusibles à 191° et bouillant presque sans décomposition à 434° ; elle est très soluble dans l'acide acétique, assez facilement dans l'alcool amylique chaud, moins dans l'alcool ordinaire et peu dans la benzine. Les solutions ont une belle fluorescence violette qui caractérise également ses dérivés. Elle a pour formule $C^{14}H^{12}Az^2S$ et sa constitution est exprimée par la formule :

S
AzH^2 CH^3
CH=Az

En effet, cette base ne contient qu'un seul groupe AzH^2, ainsi que le prouve la diazotation ; un fait remarquable c'est que les matières colorantes azoïques qu'on en dérive teignent directement le coton sans mordant.

On obtient du reste un dérivé mono-acétylé

$$C^{14}H^{10}S.AzAzHOC^2H^3,$$

qui fond à 227°, par l'action à chaud de l'anhydride acétique sur une solution de la base dans l'acide acétique cristallisable.

L'auteur a également préparé la diméthyldihydrothiotoluidine $C^{14}H^{10}S.Az.Az(CH^3)^2$, par l'action de l'iodure de méthyle ; ce composé fond à 196-197°.

L'iodure et le chlorure de triméthylammonium correspondants $C^{14}H^{10}SAz.Az(CH^3)^3I$ sont remarquables par leur pouvoir colorant.

La dihydrothiotoluidine donne un dérivé sulfoconjugué qui se prépare facilement par l'action de l'acide sulfurique fumant sur une solution sulfurique de la base maintenue à 50°.

Primuline. — Cette base qui s'obtient en même temps que la dihydrothiotoluidine, ou encore en chauffant cette dernière avec du soufre, est une poudre jaune insoluble dans la plupart des dissolvants ; cette base est extrêmement stable et peut être chauffée à 400° sans décomposition. Son acide sulfoconjugué est presque insoluble dans l'eau, mais son sel de sodium, qui constitue la véritable *primuline*, est extrêmement soluble ; il jouit de la propriété, de même que les homologues obtenus en partant des xylidines et de la pseudocumidine, de teindre le coton sans mordant. La formule de la base libre paraît être $C^{28}H^{18}Az^{4}S^{3}$, et le sel de sodium du dérivé sulfoconjugué $C^{28}H^{17}Az^{4}S^{3}SO^{3}Na$. Bien que les données soient insuffisantes pour fixer déjà la constitution de ce corps, l'auteur donne comme formule probable :

S
H^2Az — CH=Az — CH=Az — CH=Az — AzH^2
S S

A. C.

Sur les acides sulfoniques isomériques de la β-naphtylamine ; A.-G. GREEN (*Chem. Soc.*, t. **55**, p. 33). —Par sulfonation de la β-naphtylamine dans diverses conditions, on obtient quatre acides isomères, que l'on a désignés par les lettres α, β, γ, δ; ils ont probablement pour constitution :

α. AzH^2, SO^3H — β. SO^3H, AzH^2 — γ. SO^3H, AzH^2 — δ. SO^3H, AzH^2

L'auteur apporte quelques déterminations nouvelles sur les quantités relatives de ces quatre acides qui se forment dans diverses conditions.

Quand on traite la β-naphtylamine par 3 à 3 fois et demie son poids d'acide sulfurique ordinaire, à la température de 100-105°, on obtient un mélange des quatre acides, qui contient à peu près 30 0/0 d'acide α, 40 0/0 d'acide γ, et 5 0/0 de chacun des acides β et δ.

La séparation de l'acide α est très facile : on transforme le mélange des acides en sel de sodium, et puis on le fait bouillir avec 6 ou 7 fois son poids d'alcool à 90°. Le résidu insoluble est le sel de sodium de l'acide α.

La solution alcoolique évaporée est ensuite décomposée par l'acide chlorhydrique, le précipité obtenu est neutralisé par la baryte : un sel de baryum peu soluble, qui consiste en un mélange des acides β et δ à peu près à parties égales, cristallise bientôt; la liqueur-mère contient seulement le sel de baryum de l'acide γ.

Les acides β et δ peuvent être séparés en faisant subir des cristallisations fractionnées à leurs sels de baryum; le plus soluble est le sel de l'acide δ.

L'auteur a également préparé les acides β-naphtylamine-sulfoniques en partant des acides β-naphtolsulfoniques, la sulfonation du β-naphtol faite à basse température, 100-105°, fournit un mélange d'acides qui, transformé en acides β-naphtylamine-sulfoniques par l'ammoniaque aqueuse, à 250-280°, est formé des acides β et δ.

A. C.

Recherches sur la papavérine (IX); **G. GOLDSCHMIEDT.** (*Mon. f. Ch.*, t. **9**, p. 778.) — L'acide isomérique avec l'acide hémipinique que l'on obtient au moyen de la papavérine (voy. la note précédente), doit être envisagé comme dérivant de l'acide ortho-phtalique : en effet, il fournit très aisément un anhydride et une imide; enfin, chauffé avec la résorcine, il donne la réaction de la fluorescéine. Il reste donc, pour connaître sa constitution, à déterminer les positions des deux groupes méthoxyle. Or, cet acide, soumis à la fusion avec la potasse, se convertit en acide protocatéchique $C^6H^3(CO^2H), (OH)^2_{3.4}$. Par suite, il a lui-même pour constitution $C^6H^2(CO^2H)^2_{1.2}(OCH^3)^2_{3.4}$.

Il résulte de ce qui précède que la formule de structure proposée précédemment par l'auteur (*Bull. Soc. chim.*, t. **50**, p. 430) pour la papavérine doit être légèrement modifiée; la modification porte précisément sur la position des groupes méthoxyle qui vient d'être déterminée. La constitution de la papavérine sera donc représentée par le schéma suivant :

OCH^3
— OCH^5
CH^2
Az
— OCH^3
— OCH^3

AD. F.

CHIMIE BIOLOGIQUE.

Méthode pour le dosage volumétrique de l'acide urique dans l'urine; F. CZAPEK (*Zeit.phys. t. Ch.*, t. **12**, p. 502). — Nous nous bornerons à indiquer le principe de cette méthode, qui ne nous paraît présenter aucun avantage sur la méthode par pesée, et qui a l'inconvénient de donner une erreur, généralement en plus, parfois en moins, et pouvant varier d'après les déterminations de l'auteur lui-même entre 18 0/0 en moins et 29 0/0 en plus de l'acide urique réellement contenu dans l'urine.

La méthode consiste à mélanger à un volume déterminé d'urine, préalablement filtrée s'il y a lieu, une solution renfermant des quantités déterminées de nitrate d'argent, d'ammoniaque en excès et de mixture magnésienne. Le mélange est alors filtré, et on dose l'excès d'argent en solution au moyen d'une liqueur titrée de sulfure de sodium ou de potassium. AD. F.

Recherches sur la cholestérine; Fr. REINITZER (*Mon. f. Ch.*, t. **9**, p. 421-442). — Le poids moléculaire de la cholestérine est loin d'être déterminé avec exactitude; on admet généralement la formule $C^{26}H^{44}O$ proposée par Gerhardt; néanmoins Latschinoff et Walitzky, puis Hesse et enfin Weyl ont successivement proposé la suivante : $C^{25}H^{42}O$. L'auteur s'est efforcé de déterminer quelle est celle des deux qui est exacte, et, à la suite de l'analyse du bromo-acétate de cholestéryle, il est parvenu à cette conclusion inattendue que la cholestérine aurait en réalité pour composition $C^{27}H^{46}O$. Il fait toutefois observer que le résultat s'applique uniquement à la cholestérine qu'il a lui-même étudiée, la cholestérine provenant des calculs biliaires, et qu'on peut admettre avec toute vraisemblance l'existence dans l'organisme d'une série de cholestérines homologues : les formules $C^{26}H^{44}O$ ou $C^{25}H^{42}O$ pourraient ainsi s'appliquer à des cholestérines de provenances différentes.

L'*acétate de cholestéryle* $C^{27}H^{45}O.C^{2}H^{3}O$, préparé au moyen de la cholestérine et de l'anhydride acétique, fond après cristallisation dans l'alcool éthéré, à 114,3-114°,7 (corr.). Il peut se présenter, suivant les circonstances de la cristallisation, sous trois modifications. La plus stable appartient au type clinorhombique :

$$a : b : c :: 1,8146 : 1 : 1,7283; \quad \beta = 73°38'.$$

Une fois fondu, ce corps présente, pendant son refroidisse-

ment, et avant tout commencement de cristallisation, les phénomènes de fluorescence signalés par Raymau (Voir *Bull. Soc. chim.*, t. **47**, p. 809). Contrairement aux indications de cet auteur, il n'est pas altéré par une longue ébullition avec l'eau.

Le *bromo-acétate* $C^{27}H^{45}Br^{2}O.C^{2}H^{3}O$ s'obtient en ajoutant une solution sulfocarbonique de brome à une dissolution sulfocarbonique de l'acétate de cholestérine; purifié par lavage à l'eau froide, dissolution dans l'éther et précipitation par l'alcool, il peut cristalliser soit en lamelles tricliniques fusibles à 115°,4, soit en longues lamelles brillantes fusibles à 117°,6. Il s'altère lentement à la lumière en perdant de l'acide bromhydrique; il se décompose partiellement par la fusion; traité en solution sulfocarbonique par l'amalgame de sodium, il régénère la cholestérine.

Le *benzoate* $C^{27}H^{45}O.C^{7}H^{5}O$ peut, comme l'acétate, exister sous 3 modifications cristallines; la plus stable appartient au système quadratique (a : c : : 1 : 0,9045); elle fond à 146°,6 (corr.) en un liquide trouble, qui devient subitement limpide à 180°,6 et qui par le refroidissement présente des phénomènes de coloration; il passe d'abord au violet, puis se décolore en se troublant, redevient ensuite violet, et se prend enfin en cristaux incolores. Il n'est pas altéré par une longue ébullition avec l'eau et n'est que lentement et difficilement attaqué par la potasse aqueuse.

Le *cholestérylate de sodium* $C^{27}H^{45}ONa$ se produit avec dégagement d'hydrogène lorsqu'on traite par le sodium une solution de cholestérine dans le pétrole parfaitement sec. L'acide carbonique le détruit avec formation de carbonate de sodium et régénération de cholestérine

La *nitrocholestérine*, préparée en traitant une solution acétique saturée et bouillante de cholestérine par l'acide nitrique (d = 1,54), est une masse amorphe, jaune, insipide, inodore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique, l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine; elle fond en se décomposant à 93-94°. Sa composition n'a pas été établie. AD. F.

Sur les acides de la bile de porc; S. JOLIN (*Zeits. f. phys. Ch.*, t. **12**, p. 512-558, et t. **13**, p. 205-248). — Il résulte des travaux de Strecker que le principal acide de la bile de porc serait l'acide hyoglycocholique $C^{27}H^{43}AzO^{5}$, masse blanche, amorphe, résineuse, insoluble dans l'eau, et fonctionnant comme acide monobasique. Strecker admettait en outre l'existence d'un acide sulfuré, qu'il appelait hyocholéique et auquel il attribuait la formule $C^{27}H^{45}AzSO^{6}$; ce dernier fut appelé plus tard acide hyotaurocho-

lique; mais sa formule n'a jamais été établie avec certitude, car il n'a jamais été isolé à l'état de pureté.

Il résulte des recherches de l'auteur qu'il existe en réalité deux acides hyoglycocholiques et un acide hyotaurocholique : il n'est parvenu d'ailleurs à obtenir à l'état de pureté qu'un des acides hyoglycocholiques, qui est identique avec l'acide de Strecker.

L'auteur a opéré sur 450 vésicules biliaires de porc; la bile variait de l'une à l'autre, comme couleur, depuis le blanc jaunâtre jusqu'au rouge brun, et, comme consistance, depuis la fluidité parfaite jusqu'à la consistance de la glu. Dans tous les cas, la bile était faiblement alcaline, et présentait une saveur très amère. Jamais on n'a rencontré de calculs biliaires.

La bile mélangée de 2 fois son volume d'alcool laisse déposer la mucine. La liqueur filtrée, privée d'alcool par distillation, fournit par la concentration un résidu brunâtre, ayant à froid une consistance sirupeuse, et entièrement soluble dans l'eau.

Cette liqueur, mélangée avec son volume d'une solution saturée de sulfate de sodium donne un précipité visqueux, qui renferme les sels de soude des deux acides hyoglycocholaliques. Ce précipité est tant bien que mal filtré sur une toile, et repris par de l'eau chaude : la solution ainsi obtenue est filtrée et concentrée au bain-marie jusqu'à ce qu'une prise d'essai fasse gelée par refroidissement : on filtre alors sur une toile; on reprend le précipité par le moins d'eau possible, et dans cette dernière liqueur on renouvelle la précipitation par le sulfate de sodium. On obtient finalement un précipité à peu près blanc, qui constitue le sel sodique de l'acide α-hyoglycocholalique. On le purifie par dissolution dans l'alcool à 96 0/0 bouillant, pour éliminer le sulfate de sodium; on l'évapore à sec pour chasser l'alcool, puis on le dissout dans l'eau et on précipite la liqueur par le chlorure de baryum; le précipité barytique est dissous dans l'alcool à 40 0/0 bouillant, qui laisse insolubles les sels barytiques des acides gras élevés; il se dépose par refroidissement à l'état pseudo-cristallin; enfin, on fait bouillir le sel de baryum avec du carbonate de sodium en excès, on filtre, on évapore; le sel de sodium régénéré est redissous dans l'alcool, soumis à la précipitation fractionnée par l'éther, et enfin recristallisé dans l'eau.

Les eaux-mères d'où on a séparé par filtration sur une toile le sel précédent étant concentrées au bain-marie, abandonnent peu à peu une huile qui vient surnager, entraînant toute la matière colorante, tandis que le sulfate de sodium cristallise à peu près exempt de matières organiques. Cette huile, très fluide à chaud, très épaisse à froid, est recueillie et redissoute dans la moindre quan-

tité d'eau possible; la solution aqueuse est alors additionnée d'une solution saturée de sulfate de sodium jusqu'à émulsion commençante, puis refroidie à 0°. Il se fait un dépôt de sulfate de sodium qui entraîne les dernières traces du sel α : on n'a plus qu'à concentrer à chaud, pour obtenir comme précédemment l'huile brune déjà plus pure. On la traite alors par l'alcool, qui la dissout en éliminant le sulfate de sodium et la majeure partie de la matière colorante. On achève la purification en soumettant la solution alcoolique à de nombreuses précipitations fractionnées par l'éther; les premières fractions renferment toute la matière colorante; les dernières sont presque incolores. On redissout le précipité dans l'eau, et on traite la solution par le chlorure de baryum; le précipité est lavé à l'alcool absolu bouillant, dans lequel il est insoluble; puis transformé de nouveau en sel sodique par ébullition avec du carbonate de sodium; enfin le sel sodique est redissous dans l'alcool absolu et la solution abandonnée à elle-même pendant 24 heures: il se dépose une trace d'une impureté qui paraît assez voisine de la cholestérine, mais qui n'a pu être étudiée; on termine enfin en précipitant par l'éther. On obtient ainsi, à l'état de pureté presque complète, le sel sodique de l'acide β-hyoglycocholalique. Ce sel est encore souillé d'une petite quantité d'un acide sulfuré (hyotaurocholalique) dont on n'est pas encore parvenu à le séparer complètement.

L'acide α-hyoglycocholalique est identique avec l'acide hyoglycocholalique de Strecker. Il fond vers 145-150°. On peut l'obtenir en lamelles microscopiques paraissant appartenir au système hexagonal. Il répond à la formule $C^{27}H^{43}AzO^{5}$; son pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = + 9°,7$ à la température de 24°.

Le sel de sodium cristallise, par évaporation très lente de ses solutions aqueuses, en aiguilles grises et plates renfermant $C^{27}H^{42}AzO^{5}Na + H^{2}O$; sa saveur est franchement et fortement amère; sa réaction est faiblement alcaline. En solution aqueuse, il est optiquement inactif; en solution alcoolique, il est dextrogyre $[\alpha]_D = + 5°,7$ à 24°. Ses solutions aqueuses sont précipitées par les alcalis, les carbonates alcalins, les sels ammoniacaux, mais non par l'ammoniaque caustique; elles donnent des précipités amorphes avec les chlorures de baryum et de calcium, le sulfate de magnésium et la plupart des sels des métaux lourds; avec une solution de peptone, une émulsion soluble dans un excès de sel biliaire.

Le sel de potassium est semblable au précédent; il renferme $C^{27}H^{42}AzO^{5}K + 1,5H^{2}O$; son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = + 8°,6$ à 24°.

Le sel d'ammonium n'a pas été obtenu cristallisé.

Le sel de baryum est un peu soluble dans l'eau; il cristallise par évaporation en aiguilles solubles dans l'alcool dilué et renfermant $(C^{27}H^{42}AzO^5)^2Ba + H^2O$.

Le sel de magnésium est un précipité blanc, amorphe, soluble dans l'alcool absolu, et répondant à la formule $(C^{27}H^{42}AzO^5)^2Mg$.

Les sels de plomb et de cuivre sont des précipités amorphes, qui paraissent être des mélanges de sel neutre et de sel basique.

L'acide β-hyoglycocholalique est une masse vitreuse, cassante, à éclat soyeux, ayant pour composition $C^{26}H^{43}AzO^5$; il fond à une température peu élevée, en passant par l'état pâteux, entre 132 et 150°. Sa poudre est électrique. Il est un peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, assez soluble dans l'alcool éthéré, soluble dans les acides concentrés. Il est acide au papier; sa saveur est fortement amère. Il présente la réaction de Pettenkofer, et le pouvoir rotatoire droit $[\alpha]_D = + 8°,2$.

Le sel de sodium est une poudre blanche, ayant pour composition $C^{26}H^{42}AzO^5Na$; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = + 3°,66$. Il est précipité de ses solutions concentrées, sous la forme d'une huile épaisse, par les alcalis caustiques et par les sels ammoniacaux. Il donne, avec les chlorures de baryum et de calcium, le sulfate de magnésium et la plupart des sels des métaux lourds, des précipités poisseux, gélatineux ou floconneux. Il se comporte vis-à-vis des acides et des peptones comme son homologue. Enfin, au contact de l'air, ses solutions aqueuses se putréfient assez rapidement.

Les sels de potassium $C^{26}H^{42}AzO^5K$ et d'ammonium sont semblables au sel sodique.

Les sels de baryum $(C^{26}H^{42}AzO^5)^2Ba$, de calcium $(C^{26}H^{42}AzO^5)^2Ca$, de magnésium $(C^{26}H^{42}AzO^5)^2Mg + 7H^2O$, d'argent $C^{26}H^{42}AzO^5Ag$, de plomb $(C^{26}H^{42}AzO^5)Pb$ sont amorphes; le sel de cuivre paraît être un mélange de sel neutre et de sel basique.

Les deux acides α-et β-hyoglycocholaliques existent dans la bile de porc dans le rapport suivant : 6 litres de bile ont fourni 365 grammes de β-hyoglycocholalate et 100 grammes d'α-hyoglycocholalate de sodium.

Les deux acides α- et β-hyoglycocholaliques se décomposent par ébullition avec l'hydrate de baryte en donnant du glycocolle (l'acide β donne en outre un peu de taurine provenant de l'acide sulfuré qui l'accompagne) et chacun un acide hyocholalique différent. Le dédoublement par la baryte est long et incomplet; il y a avantage

à l'effectuer par la soude. On isole les acides hyocholaliques en acidulant par l'acide chlorhydrique le produit de la réaction.

L'*acide α-hyocholalique* est identique avec l'acide hyocholalique de Strecker. Il se transforme à 100° en une masse vitreuse et cassante, devenant électrique par le frottement, et paraissant se transformer en un anhydride vers 170-180°. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, assez soluble dans l'eau chaude; sa réaction est fortement acide; sa saveure amère est très prononcée. En solution alcoolique, il est dextrogyre : $[\alpha]_D = + 5°,9$.

Le sel de sodium a été obtenu une fois et accidentellement en prismes microscopiques ayant pour formule $C^{25}H^{39}O^4Na$; il se présente habituellement en flocons blancs ou en une masse cassante, très soluble dans l'alcool. Son pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = - 2°,09$ en solution aqueuse, et $[\alpha]_D = + 6°,2$ en solution alcoolique. Ce sel donne des précipités par la plupart des sels des métaux lourds; il donne avec l'acide chlorhydrique un précipité d'acide insoluble dans un excès d'acide chlorhydrique, soluble dans les acides acétique et sulfurique. Il présente la réaction de Pettenkofer.

Le sel de baryum $(C^{25}H^{39}O^4)^2Ba$ forme des croûtes confusément cristallines.

Le sel d'argent est une poudre grise amorphe.

L'*acide β-hyocholalique* $C^{24}H^{40}O^4$ est entièrement semblable à l'acide α; il perd difficilement son eau d'interposition, même à 100°. Son pouvoir rotatoire est compris entre $\alpha_D = + 6°,3$ et $\alpha_D = + 7°,3$.

Le sel de sodium forme des lamelles d'aspect rectangulaire, insolubles dans l'alcool absolu, très solubles dans l'eau, et renfermant $C^{24}H^{39}O^4Na + 0,5H^2O$. Il se comporte vis-à-vis des réactifs comme le sel α. Son pouvoir rotatoire est : en solution aqueuse $\alpha_D = + 4°,25$, et en solution alcoolique $\alpha_D = + 6°,56$.

Le sel de baryum est un précipité amorphe, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau. Séché à la température ordinaire, il répond à la formule $(C^{24}H^{39}O^4)^2Ba + H^2O$.

Le sel d'argent est une poudre grise amorphe, qui paraît renfermer 1 molécule d'eau. AD. F.

Recherches chimiques sur quelques bactéries; J. KUNZ (*Mon. f. Ch.*, t. **9**, p. 361-378). — *Bacillus strumitis.* — Découvert par Tavel, de Berne, ce micro-organisme a été rencontré dans des abcès froids chez l'homme et chez certains animaux; il se présente en diplococcus de 1-1,5μ de longueur sur

0,5-0,6μ de diamètre. Il vit à la température ordinaire sur la gélatine peptonisée, sans la liquéfier ; sur l'agar-agar, surtout en présence de sucre, et dans ce dernier cas en donnant lieu à un abondant dégagement de gaz, sur la pomme de terre, etc. Les milieux de culture ne deviennent jamais odorants. Cultivé sur un liquide renfermant 5 0/0 de peptone et 5 0/0 de sucre, le bacillus strumitis produit de l'acide carbonique, de l'acide lactique et de l'acide succinique.

Bacillus pyocyaneus. — Cultivé sur de la gélatine nutritive, à la température de 35°, il la liquéfie en lui communiquant rapidement une belle fluorescence verte et l'odeur caractéristique du pus bleu. L'auteur a pu isoler du milieu de culture la pyocyanine et la pyoxanthose, en suivant la méthode de Girard; il a constaté que la pyocyanine, bien purifiée par dissolution dans le chloroforme et précipitation par l'éther, renferme de l'azote et du soufre. Il a observé en outre que le bacillus pyocyaneus produit, outre la pyocyanine et la pyoxanthose, une substance fluorescente qu'il n'a pas pu isoler à l'état de pureté.

Bacterium phosphorescens. — Il se présente en courts bâtonnets, fréquemment unis par deux, mobiles, enveloppés d'une zooglée, et présentant une longueur moyenne de 1,3-1,9μ sur 1,1-1,7μ de largeur. On peut le cultiver à la température ordinaire sur de la gélatine peptonisée de la gélatine sucrée, ou de la peptone salée. Le milieu devient rapidement phosphorescent ; mais cette phosphorescence ne peut se produire qu'autant que le microbe a le contact de l'oxygène atmosphérique. La phosphorescence est détruite par une température de 35°, tandis qu'un refroidissement à 0° est sans influence appréciable ; elle disparaît immédiatement par l'addition d'éther, d'alcool, de chloroforme, d'alcool amylique, de. benzine, d'alcalis concentrés ou d'acides (acétique, chlorhydrique, sulfurique) dilués. On n'a pas réussi à isoler de substance phosphorescente.

Bacille virgule de Koch. — Un excellent milieu de culture pour ce microbe est celui qu'on obtient en faisant infuser à 35° pendant 16 heures 300 grammes d'albumine du sérum sèche et 4 pancréas de bœuf bien frais dans 6 litres d'eau; on acidule légèrement par l'acide acétique, on porte à l'ébullition, on filtre, on alcalinise par le carbonate de sodium, on filtre de nouveau, enfin on stérilise.

Cultivé sur ce milieu, le bacille virgule donne naissance à un mélange de ptomaïnes qu'on peut isoler par la méthode de Breiger, et parmi lesquelles l'auteur a pu caractériser la spermine ou éthylène-imine. Le mélange des alcaloïdes ainsi produit tue une

souris en une heure à la dose de 0gr,01 en injection sous-cutanée, après avoir provoqué la paralysie au bout de cinq minutes. Injecté au lapin à la dose de 0gr,02, il provoque chez cet animal une abondante diarrhée suivie de guérison.

Cultivé sur une liqueur sucrée et peptonisée, le bacille virgule donne naissance à de l'acide succinique sans acide lactique.

AD. F.

Nouvelles recherches sur la tension de l'oxygène dans le sang et dans les solutions d'oxyhémoglobine; G. HÜFNER (*Zeits. f. phys. Ch.*, t. **12**, p. 568-585).— L'appareil employé par l'auteur, et pour la description détaillée duquel nous devons renvoyer au mémoire original, consiste essentiellement en deux parties : 1° un manomètre analogue au manomètre de Regnault, plongé dans une cuve à eau maintenue à température constante; 2° un appareil destiné à effectuer le mélange de gaz et de sang ou d'oxyhémoglobine, et comprenant comme parties principales deux grosses boules de verre réunies par un robinet à large douille; la boule supérieure est reliée au manomètre par une pièce métallique munie de robinets; la boule inférieure porte elle-même un robinet de verre : tout cet appareil est plongé dans une cuve à eau de grandes dimensions, dont on peut faire varier la température à volonté.

Pour faire une expérience, on introduit dans l'une des boules une quantité donnée de sang ou d'oxyhémoglobine, et dans l'autre un mélange d'azote et d'oxygène de composition connue; on note le volume, la température et la pression du gaz; puis on établit la communication entre les deux boules. On agite vivement pendant quelques instants, de façon que l'oxyhémoglobine puisse épuiser son action sur le gaz; enfin on note de nouveau la température, la pression et le volume du gaz; puis on analyse ce dernier. On a ainsi tous les éléments du calcul.

On trouvera dans le mémoire original de nombreuses données numériques, d'où paraissent résulter les conclusions suivantes :

Dans le sang, la dissociation de l'oxyhémoglobine atteint sa limite supérieure à la température de 34-35°, en présence d'un mélange gazeux où la tension partielle de l'oxygène est de 62-63 millimètres, c'est-à-dire sous une pression atmosphérique totale de 300 millimètres environ.

Sous une pression partielle d'oxygène variant de 29 à 56 millimètres l'oxyhémoglobine du sang ne se dissocie pas à la tempéra-

ture de 20° ; elle subit, au contraire, une dissociation notable sous la même pression à la température de 35°.

Les solutions d'oxyhémoglobine pure à 8 0/0 ne se dissocient pas à la température de 34-35°, lorsqu'elles sont soumises à une pression de 64 millimètres d'oxygène, ou à une pression atmosphérique de 305 millimètres. AD. F.

Des applications de la spectrophotométrie à la chimie physiologique ; E. LAMBLING (*Arch. de physiol.*, 4e série, t. 2, p. 134 et 384-418). — La première partie de ce travail est consacrée au problème général de l'analyse quantitative par voie spectrophotométrique ; on y fera voir, par quelques exemples topiques, tout le parti qu'on peut tirer en physiologie de cette méthode. La seconde partie comprend l'exposé des résultats obtenus par l'auteur à l'aide de l'appareil de M. Trannin. Quoique ce mémoire, ainsi que les deux suivants, ne soit pas à proprement parler chimique, nous pensons rendre service à certains lecteurs du *Bulletin* en le résumant brièvement, surtout en ce qui concerne sa partie chimique.

Première partie.

I. Principes de la méthode spectrophotométrique. — La méthode consiste essentiellement à mesurer la diminution d'intensité que subit un faisceau de lumière par suite de son passage à travers une solution colorée, et à déduire de la valeur de cet affaiblissement la concentration de la solution : la nature de cette relation sera exposée plus loin. Pour l'instant, il nous suffit de montrer que le problème à résoudre se ramène pratiquement à une question de *photométrie :* étant donné deux faisceaux lumineux d'intensité primitivement égale et dont l'un A est perçu directement par l'observateur, l'autre B perçu seulement après passage à travers la solution colorée, il s'agit de mesurer l'intensité relative des deux faisceaux et d'apprécier ainsi l'affaiblissement subi par le faisceau B, sous l'action du milieu coloré.

Il semble donc qu'au moins en principe un simple photomètre puisse servir à ce genre de déterminations quantitatives. Il n'en est rien ; en effet, on montrera plus loin que la loi qui relie l'absorption de la lumière par les solutions colorées à la concentration de ces solutions ne s'applique qu'à une lumière *homogène*. Il est donc indispensable de décomposer à l'aide d'un prisme les deux faisceaux de lumière composée A et B et d'opérer toujours sur une couleur spectrale simple, c'est-à-dire sur une lumière aussi homo-

gène que possible. La méthode mérite donc bien là détermination de méthode *spectro-photométrique*, puisqu'elle exige la combinaison d'un spectroscope et d'un photomètre. Telles sont les conditions générales du problème; étudions maintenant de plus près le principe de la méthode tel qu'il a été posé par Bunsen et Roscoe et développé par Vierordt.

Loi d'absorption. — L'affaiblissement que subit un rayon lumineux par son passage à travers une solution colorée ne dépend évidemment, pour une même substance, que du nombre de molécules absorbantes rencontrées par le rayon, c'est-à-dire que l'absorption varie à la fois avec l'épaisseur et avec la concentration de la solution. Une épaisseur de liquide double produit le même effet absorbant qu'une solution de concentration double observée sous une épaisseur deux fois plus faible. Mais il ne faudrait pas conclure de cela que la quantité de lumière absorbée croisse proportionnellement à l'épaisseur ou à la concentration; la relation est plus complexe.

En effet, l'expérience prouve que, pour une même épaisseur et une même concentration, l'*affaiblissement relatif est constant*, quelle que soit l'intensité du faisceau incident. Supposons donc qu'un rayon lumineux d'intensité I, passant à travers l'unité d'épaisseur d'un liquide coloré, en sorte avec une intensité réduite à $\frac{I}{n}$; après passage à travers une seconde couche identique à la première, l'intensité sera encore affaiblie dans le rapport $1/n$ et sera devenue par conséquent $\frac{I}{n^2}$. Il en résulte par conséquent qu'après passage à travers e couches dépaisseur 1, l'intensité lumineuse restante I' sera représentée par

$$I' = \frac{I}{n^e}.$$

Si, en particulier, on suppose $I = 1$, on a la relation fondamentale :

$$I' = \frac{1}{n^e},$$

ou autrement dit $I' = n^{-e}$. Telle est la loi de la variation de l'absorption avec l'épaisseur pour une même solution.

Coefficient d'extinction. — Bunsen appelle *coefficient d'extinction* ε d'une solution colorée l'inverse du nombre exprimant l'épaisseur sous laquelle il faut examiner cette solution pour qu'elle réduise au *dixième* de sa valeur primitive l'intensité du faisceau

incident. Ce coefficient ε se calcule aisément en partant de l'observation photométrique.

En effet, nous supposons $I' = \frac{1}{10}$; il vient pour l'équation fondamentale, $n^e = 10$, d'où en prenant les logarithmes vulgaires, $e \log n = 1$ ou $\log n = \frac{1}{c}$. Or $\varepsilon = \frac{1}{e}$; donc on a $\varepsilon = \log n$. Par suite, on a, pour une épaisseur quelconque,

$$\varepsilon = -\frac{\log I'}{e}.$$

On peut donc calculer ε en partant de quantités mesurables.

En particulier, si on observe (ce qui n'est pas toujours possible) sous une épaisseur de 1 centimètre, on a $e' = 1$, d'où

$$\varepsilon = -\log I' = \log \frac{1}{I'}.$$

Il est très facile de prouver que *le coefficient d'extinction d'une solution est proportionnel à la richesse de celle-ci en matière colorante.*

Rapport d'absorption. — Il résulte de la proposition qui précède que, si l'on désigne par c, c', c'' les concentrations respectives d'une série de solutions d'une même substance, et par $\varepsilon, \varepsilon', \varepsilon''$ les coefficients d'extinction correspondants, on peut écrire

$$\frac{c}{\varepsilon} = \frac{c'}{\varepsilon'} = \frac{c''}{\varepsilon''} = \ldots = A.$$

Cette grandeur A, qui est constante pour chaque substance et pour une région spectrale déterminée, a été désignée par Vierordt sous le nom de *rapport d'absorption*. Pour le déterminer, on voit qu'il suffit de connaître c et ε, puisqu'on a $A = \frac{c}{\varepsilon}$; inversement, lorsqu'on connaît déjà A, pour une certaine substance et une certaine région du spectre, on voit qu'il suffit, pour connaître la concentration d'une solution, de calculer ε, puisqu'on a $c = A\varepsilon$; de là la possibilité de faire des dosages colorimétriques.

Il nous reste à expliquer la nécessité de l'emploi d'une lumière homogène : d'abord on ne peut comparer au point de vue de l'intensité que des radiations de même espèce. En second lieu, c'est que la loi d'absorption ne s'applique pas à une lumière non monochromatique. Soit en effet une lumière hétérogène dont l'intensité I serait la somme des intensités partielles i, i', i'', des

diverses radiations simples qui la composent. Supposons que cette lumière traverse un milieu absorbant, sous l'unité d'épaisseur, on aura pour les intensités i_1, i'_1, i''_0, restant pour chacune des radiations simples, $\frac{i}{n}$, $\frac{i'}{n'}$, $\frac{i''}{n''}$, où les quantités n, n' sont différentes les unes des autres, puisque le milieu est coloré. On a donc pour l'intensité totale restante

$$I_1 = \frac{i}{n} + \frac{i'}{n'} + \frac{i''}{n''} + \dots$$

On verra de même qu'après un passage à travers une couche d'épaisseur e l'intensité totale restante est

$$I_e = \frac{i}{n^e} + \frac{i'}{n'^e} + \frac{i''}{n''^e} + \dots$$

On voit qu'on n'a plus cette fois $I_e = 1 : \left(\frac{1}{I_1}\right)^e$.

II. Analyse spectrale quantitative. — 1° *Dosage d'une matière colorante unique.* — La relation fondamentale $c = A\varepsilon$ exprime que la richesse d'une solution en matière colorante s'obtient en multipliant le rapport d'absorption A de cette substance, déterminé une fois pour toutes et pour une région spectrale donnée, par le coefficient d'extinction de la solution colorée, mesuré dans la même région.

Il faut donc, en premier lieu, choisir la région spectrale; il convient de faire une étude du spectre considéré et de prendre une région sensible, c'est-à-dire offrant, pour de faibles différences d'épaisseur ou de concentration, des variations notables du coefficient d'extinction. Quant à l'épaisseur et à la concentration de la solution servant à la mesure de ε, il y a lieu de les choisir de telle sorte que I' soit compris entre 0,15 et 0,60.

Reste à indiquer comment on obtient le rapport d'absorption A de la matière à étudier ; on le détermine en mesurant le coefficient d'extinction d'une solution ou mieux d'une série de solutions de concentration connue (la concentration étant le poids de substance active contenue dans un centimètre cube de liquide). Il faut donc préparer des solutions très exactement titrées.

Il peut y avoir difficulté si la substance est très altérable ; en ce cas, après avoir isolé la substance à l'état humide, on en dissout une quantité quelconque dans un liquide volatil, on étudie le pouvoir absorbant de cette solution (après dilution dans des proportions connues), puis on détermine le titre en évaporant dans le vide un volume connu et pesant le résidu séché à 100°.

En réalité, le rapport d'absorption, pour une même région spectrale, n'est pas rigoureusement constant ; il varie très légèrement dans le même sens que la concentration ; mais, pratiquement, on peut admettre sa constance.

Souvent, lorsque les matières sont très altérables, on ne peut isoler les substances colorantes et on doit se contenter de connaître les richesses relatives des solutions.

2° *Dosage d'un mélange de deux matières colorantes.* — La théorie et l'expérience montrent que (s'il n'y a pas d'action chimique) les effets dus aux deux substances s'ajoutent purement et simplement.

Supposons donc qu'on soit sûr que le liquide ne renferme que deux substances colorantes : soient x et y les poids de ces substances par centimètre cube de liquide. On déterminera préalablement les rapports d'absorption A et A_1 des deux substances isolées pour une certaine région spectrale, puis les quantités correspondantes A' et A'_1 pour une autre radiation. On mesurera d'autre part les coefficients d'extinction E et E' de la solution étudiée pour les deux mêmes régions spectrales, et l'on écrira, en totalisant les coefficients partiels d'extinction, les deux équations suivantes, qui résolvent le problème :

$$\frac{x}{A} + \frac{y}{A_1} = E,$$

$$\frac{x}{A'} + \frac{y}{A'_1} = E'.$$

III. Application de l'analyse quantitative de quelques liquides colorés d'origine animale. — Une des principales applications des principes qu'on vient de poser consiste dans le dosage de l'oxyhémoglobine du sang ; il suffit d'opérer sur $0^{cc},02$ qu'on dilue fortement (au 150 ou 200e) pour faire l'observation optique, en choisissant la région de la 2e bande d'absorption ; c'est la méthode la plus sensible pour cette substance.

Un cas plus complexe, résoluble à l'aide du système des deux équations, consiste dans le dosage simultané de l'oxyhémoglobine dans un sang imparfaitement oxygéné. La difficulté expérimentale, résolue par M. Hüfner (*Zeit f. physiol. Ch.*, t. **8**, p. 1, et t. **10**, p. 218), consiste à puiser le sang dans la veine, à le diluer à l'abri de l'air dans un volume connu d'eau exempte d'oxygène et à amener le liquide à la cuve spectroscopique, toujours en évitant tout accès de l'air. Cette méthode très exacte fournit du même coup la richesse en oxygène et la capacité respiratoire du sang examiné.

Par des procédés analogues, on a pu doser simultanément l'oxyhémoglobine et l'hémoglobine oxycarbonique, de même l'oxyhémoglobine et la méthémoglobine, produit d'altération de l'hémoglobine, fixant exactement la même quantité d'oxygène que celle-ci, mais retenant ce gaz avec beaucoup plus d'énergie. On s'est encore servi avec avantage de la spectrophotométrie pour le dosage de la bilirubine de la bile, de l'indigo urinaire, etc.

IV. De quelques autres applications a la physiologie de l'étude photométrique des spectres d'absorption. — On peut bien souvent utiliser encore la méthode spectrophotométrique, même dans des cas où l'on ne possède que des données incomplètes sur les matières colorantes.

Soit, en effet, une matière colorante unique, offrant les rapports d'absorption A_1 et A_2 pour deux régions spectrales si une de ses solutions offre dans ces régions les coefficients d'absortion ε_1 et ε_2, on a, en appelant c la concentration, $c = A_1\varepsilon_1 = A_2\varepsilon_2$, donc :

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{A_1}{A_2}.$$

Avec une autre concentration, on aurait de même

$$\frac{\varepsilon'_1}{\varepsilon'_2} = \frac{A_1}{A_2},$$

d'où, en général, pour une même solution

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon'_2} = \frac{\varepsilon''_1}{\varepsilon''_2} = \ldots = \frac{A_2}{A_1}.$$

Autrement dit, pour chaque matière colorante, les coefficients d'extinction mesurés dans les diverses régions du spectre sont entre eux dans un rapport constant, quelle que soit la concentration.

Cette loi, très exactement vérifiée par l'expérience, permet de résoudre quelques problèmes délicats relatifs aux liquides d'origine animale.

1° *Deux matières colorantes, d'origine différente, sont-elles identiques ou non?* — On ne peut toujours faire la preuve directement, ni même par l'étude comparée des spectres d'absorption. Il est facile, dans tous les cas, de se tirer d'affaire en voyant si les coefficients d'extinction restent dans un rapport constant pour deux régions déterminées, lorsqu'on passe de l'une à l'autre substance. Exemple : On montre ainsi que les diverses oxyhémoglobines pures, examinées jusqu'ici, sont sinon identiques, au moins ren-

ferment le même noyau coloré, et qu'elles peuvent être considérées comme préexistant dans le globule sanguin.

2° *Une matière colorante connue, dont les constantes optiques ont pu être antérieurement déterminées, se trouve-t-elle seule dans un liquide, ou est-elle accompagnée de matières colorantes étrangères?* — Exemple : le sang artériel renferme-t-il seulement de l'oxyhémoglobine, ou encore de l'hémoglobine, de la méthémoglobine, de l'hémoglobine oxycarbonique, etc. ?

3° *Un liquide d'origine animale, dont la composition est inconnue, contient-il une ou plusieurs matières colorantes, et quelles sont ces matières?* — Voici un exemple emprunté à Vierordt : l'urine offre des coefficients relatifs d'extinction si variables d'un jour à l'autre, qu'on doit y admettre la coexistence de plusieurs matières colorantes. Il n'y a ni urobiline ni cholételine.

La méthode des précipitations fractionnées, combinée avec la spectrophotométrie, fournit aussi de très utiles indications.

Deuxième partie.

I. Les divers spectrophotomètres. — Tous se composent de la combinaison d'un spectroscope et d'un photomètre servant à la comparaison de deux faisceaux lumineux; on peut les diviser en deux groupes, suivant que les deux faisceaux sont juxtaposés ou superposés.

I. *Spectrophotomètres à faisceaux juxtaposés.* — Les deux faisceaux à comparer occupent les deux moitiés du champ visuel; par un artifice quelconque on fait varier l'intensité de l'un d'eux, jusqu'à ce que l'égalité des deux plages soit obtenue.

Le plus simple de ces appareils est le spectrophotomètre à fentes variables de Vierordt : cet appareil repose sur ce principe que l'intensité lumineuse d'une région d'un spectre est proportionnelle à la largeur de la fente. Il est formé d'un spectroscope dont la fente est partagée en deux moitiés superposées, indépendantes l'une de l'autre. La largeur de chacune de ces deux demi-fentes peut varier au gré de l'opérateur par le moyen de vis micrométriques donnant le 500e de millimètre. L'œil perçoit donc deux spectres contigus dont les intensités peuvent être modifiées à volonté. En outre, dans le plan focal de l'oculaire se trouvent deux écrans mobiles permettant d'isoler telle région qu'on veut du spectre.

L'observation se fait comme il suit : on écarte les deux fentes d'une égale ouverture, par exemple 100 divisions, et on les éclaire de telle sorte que les deux spectres paraissent également brillants;

on choisit alors la région du spectre et on l'isole à l'aide des écrans. On interpose ensuite le milieu coloré devant une des fentes ; pour apprécier l'affaiblissement produit, il suffit de rétrécir la fente restée libre, jusqu'à ce que l'égalité d'éclairement soit rétabli. Si l et l' sont les largeurs des deux fentes, on a :

$$I' = \frac{l'}{l},$$

et par conséquent, si l'observation a lieu sous une épaisseur de 1 centimètre, $\varepsilon = -\log I' = \log l - \log l'$.

L'appareil de Hüfner diffère du précédent par ce fait que l'affaiblissement du spectre le plus lumineux s'opère non plus par le rétrécissement de la fente, mais par la rotation d'un prisme de Nicol. Le spectroscope est à vision directe et muni comme précédemment d'écrans intérieurs pour l'isolement de la région choisie dans le spectre. L'oculaire possède un nicol analyseur dont la rotation est mesurée sur un cercle gradué ; quant à la fente, elle reçoit deux faisceaux contigus dont l'un est polarisé par un nicol, tandis que l'autre reste formé par de la lumière naturelle. Au début de l'expérience, l'analyseur étant au zéro, c'est-à-dire les deux nicols ayant leurs sections parallèles, on interpose sur le trajet du faisceau naturel un coin en verre fumé, de manière à établir l'égalité d'éclairement. Puis on place sur le trajet du faisceau naturel le milieu coloré à étudier ; le faisceau polarisé paraît alors plus brillant, on rétablit l'égalité d'éclairement en tournant l'analyseur d'un angle α qu'on mesure. On a, d'après une loi connue, en appelant I' l'intensité du faisceau affaibli et prenant pour unité celle de l'autre,

$$I' = \cos^2 \alpha.$$

Si l'observation a lieu sous une épaisseur de 1 centimètre, on a :

$$\varepsilon = -\log I' = -2 \log \cos \alpha.$$

II. Spectrophotomètre de M. Trannin. — *Description.* — Voir, du reste, Trannin, *Thèse* à la Faculté des sciences de Lille, 1877.

Les deux faisceaux à comparer sont dirigés par deux prismes à réflexion totale sur la fente du collimateur d'un spectroscope à vision directe. Cette fente, dont l'un des bords peut être déplacé au moyen d'une vis à très petit pas, est limitée dans sa hauteur à 4 ou 5 millimètres. Entre les lentilles du collimateur et le prisme dispersif sont intercalées les pièces essentielles du photomètre, à savoir un prisme de Foucault polariseur, une lame de quartz parallèle à l'axe, un prisme de Wollaston, un second prisme de Foucault analyseur et une lame de spath taillée parallèlement à

l'axe. Le foucault analyseur est monté au centre d'un cercle divisé qui indique l'angle de la section principale du prisme avec la ligne des zéros qui est verticale. Les deux faisceaux, d'abord polarisés par le foucault, sont dédoublés par le prisme de Wollaston, chacun en deux faisceaux polarisés à angle droit et dont les intensités sont égales. Le prisme dispersif donne donc quatre spectres dont deux, polarisés à angle droit et provenant des deux moitiés de la fente, se superposent partiellement au milieu du champ. L'interposition du quartz a pour effet de produire dans les quatre spectres des cannelures dont les intensités sont complémentaires dans deux spectres polarisés à angle droit. Ces franges doivent donc disparaître dans la région commune dès qu'on aura rendu égales les intensités des deux spectres au point considéré. On arrive à ce résultat à l'aide du foucault analyseur qui, par une rotation convenable, produit l'égalité des deux intensités.

Calcul. — Supposons qu'un certain groupe de radiations communes aux deux faisceaux A et B soient primitivement d'intensité égale I, mais que le faisceau A soit ultérieurement réduit à l'intensité I' par l'interposition d'une solution colorée. Le faisceau provenant de A donnera, au sortir du prisme de Wollaston, les deux faisceaux A' et A'', polarisés à angle droit, et dont les intensités égales entre elles peuvent être représentées par KI'. Le faisceau B donnera de même deux faisceaux B' et B'' ayant une même intensité KI. Après avoir traversé le prisme de Foucault analyseur, les quatre faisceaux deviennent, en appelant α l'angle de rotation de l'analyseur, compté à partir de l'azimut pour lequel une des deux images de la fente est éteinte :

A'	A''	B'	B''
$KI' \cos^2 \alpha$,	$KI' \sin^2 \alpha$,	$KI \cos^2 \alpha$,	$KI \sin^2 \alpha$.

Supposons que la partie moyenne du champ, où se fait la comparaison, soit formée par la superposition partielle de A'' et B'. Chaque fois que les franges d'interférences y disparaîtront, pour une certaine région des spectres, les radiations correspondantes y auront la même intensité ; on aura donc

$$KI' \sin^2 \alpha = KI \cos^2 \alpha.$$

D'où, en convenant que $I = 1$,

$$I' = \cot^2 \alpha.$$

Si l'observation a lieu sous l'épaisseur de 1 centimètre, on a :

$$\varepsilon = -\log I' = 2 \log \operatorname{tang} \alpha.$$

Réglage de l'appareil. — Il doit être fait avec grand soin : 1° la fente doit être verticale et à bords bien parallèles ; 2° les deux faisceaux doivent se superposer parfaitement ; on règle ce point en enlevant d'abord le prisme dispersif, établissant la superposition des images, remettant le prisme et réglant de nouveau pour la lumière du sodium.

Cuves d'absorption. — L'auteur a écarté le dispositif de M. Trannin et s'est servi de la cuve de Schulz. C'est une cuve en flint dont les faces parallèles sont écartées de 11 millimètres, et dans le liquide de laquelle est immergé un cube de flint épais de 1 centimètre. La face supérieure du cube est dépolie et doit être amenée à se projeter horizontalement sur le milieu de la fente du spectroscope. Les deux faisceaux à comparer, tombant sur chacune des moitiés de la fente, ont à traverser des épaisseurs de liquide correspondant à 11 millimètres et à 1 millimètre, et tout se passe comme si l'on comparait un faisceau non modifié avec un faisceau ayant traversé 1 centimètre (*).

Source lumineuse. — L'auteur se sert du bec Auer von Welsbach (corbeille de zircone rendue incandescente par un bec Bunsen).

Détermination du coefficient d'absorption d'une solution colorée. — On doit d'abord mettre l'appareil au zéro, c'est-à-dire éclairer uniformément les deux moitiés de la fente, au travers de la cuve de Schulz remplie d'eau pure. Les franges doivent en ce cas disparaître pour $\alpha = 45°$. On remplace alors l'eau par la solution à étudier et on calcule I' par la formule

$$I' = \cot^2 \alpha.$$

L'auteur a fait adapter à l'appareil Trannin les écrans mobiles de l'appareil Vierordt, afin de supprimer les régions spectrales non utilisées.

III. Sensibilité de la méthode. — Cette partie du mémoire est celle qui est entièrement propre à l'auteur ; nous ne pouvons, dans ce recueil, qu'en donner un résumé extrêmement succinct. Nous nous bornerons à dire que l'auteur a très soigneusement discuté les causes d'erreur et la sensibilité de l'appareil, en tenant compte de toutes les conditions expérimentales. Il traite des points suivants : 1° vérification de la fixité de la source lumineuse ; 2° variations de la sensibilité avec la richesse des solutions étudiées ; 3° constance du rapport d'absorption. Sur ce dernier point, il montre que les rapports d'absorption trouvés pour une même

(*) Car on a : $I' = n^{-e}$ et $I'_1 = n^{-e_1}$, d'où $\frac{I'}{I'_1} = n^{e_1 - e}$.

substance varient notablement suivant le genre d'appareil employé. Mais leur rapport pour deux régions spectrales est sensiblement indépendant de l'instrument. L. B.

Contribution à l'étude photométrique du spectre d'absorption du sang chez diverses espèces animales ; E. LAMBLING (*Rev. biol. du nord de la France*, février 1889). — Par la considération de la constance du rapport des coefficients d'extinction pour deux régions spectrales (voir le mémoire précédent), Hüfner et ses élèves ont montré l'identité optique de l'oxyhémoglobine cristallisée du chien avec le sang du chien lui-même et avec le sang de divers mammifères (lapin, cheval, etc.). L'auteur, se servant du spectrophotomètre de Trannin, a répété ces déterminations en les étendant à quelques autres mammifères (bœuf, mouton, porc), et aussi à des vertébrés à sang froid (grenouille, anguille, cyprin doré) et à un invertébré (lombric). Il trouve que le rapport en question est sensiblement constant pour tous les mammifères étudiés (1,6 environ pour les régions choisies), mais qu'il est sensiblement inférieur (1,4 à 1,54) pour les vertébrés à sang froid, et plus bas encore (1,25) pour le lombric. L. B.

Sur les variations du rapport d'absorption des matières colorantes avec la nature de l'appareil photométrique ; E. LAMBLING (*Rev. biol. du nord de la France*, mars 1889). — L'auteur discute les causes de ces anomalies (voir l'avant-dernier mémoire). Nous devons ici nous borner à donner sa conclusion pratique, qu'il est indispensable de déterminer une fois pour toutes, pour chaque variété de spectrophotomètre, les rapports d'absorption des substances qu'on veut étudier. L. B.

Le Gérant : G. MASSON

Paris. — Société d'Imprimerie Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 37.12.89.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 22 NOVEMBRE 1889.

Présidence de M. FRIEDEL.

M. RONDET (Henry), pharmacien à Bourg-la-Reine, est nommé membre non résidant.

Sont proposés comme membres résidants :

M. L. VIROLLEAND, ingénieur, 18, rue Soufflot, à Paris, présenté par MM. de CLERMONT et VERNEUIL.

M. LESPIEAU, agrégé de l'Université, 30, rue de la Clé, à Paris, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ.

M. H. GIBIER, interne à l'hôpital Bichat, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL.

M. LE PRÉSIDENT communique à la Société l'annonce, qui leur a été transmise par la famille, de la mort du Dr Quesneville, et rappelle les services rendus pendant de longues années par la publication du journal qu'il avait fondé et qui disparait avec lui.

M. MAQUENNE propose de préparer l'isodulcite au moyen des graines d'Avignon, qui en donnent environ 15 grammes par kilogramme : la méthode consiste à extraire la matière colorante des graines par l'alcool faible et à intervertir la solution par l'acide sulfurique.

L'isodulcite, distillée avec de l'acide sulfurique étendu, donne du méthylfurfurol identique à celui que l'auteur a extrait du fucusol de Stenhouse : il résulte de ce fait des indications nouvelles sur la structure moléculaire de l'isodulcite et du méthylfurfurol.

M. TISSIER, en faisant agir 100 grammes de chlorure d'isobutyle sur 250 grammes de benzyle en présence de 50 grammes de chlorure d'aluminium, obtient outre la butylbenzine tertiaire deux corps cristallisés : l'un fondant à 76°, point d'ébullition 122-125°, et correspondant à la dibutyle benzine $C^6H^4{=}[C^4H^7]^2$;

L'autre correspondant à la tributylbenzine $C^6H^3[C^4H^7]^3$, fondant à 128°, bouillant à 285° et ayant l'aspect de lamelles nacrées.

Peu solubles dans l'alcool froid, ces deux corps sont solubles dans l'alcool bouillant et très solubles dans la benzine.

M. Friedel, fait remarquer que dans le cas examiné par M. Tissier on n'obtient pas le dérivé butylique correspondant au chlorure employé; ce fait a été déjà observé quelquefois, notamment avec le chlorure de propyle normal qui donne l'isopropylbenzine.

M. Griner, par l'hydrogénation de l'acroléine, a obtenu un glycol non saturé, répondant à la formule $C^6H^{10}O^2$ et différant du composé nommé acropinacome par Linnemann. Ce glycol bout à 103-105° sous la pression de 15 millimètres et à 197-198° sous la pression ordinaire; il est soluble dans l'eau en toutes proportions et ne se colore pas à l'air. Il donne par l'action de l'anhydride acétique un dérivé acétylé qui passe à 115-118° sous 20 millimètres, et il fixe 4 atomes de brome en fournissant un tétrabromure $C^6H^{10}O^2Br^4$ fusible vers 170°. La diacétine fixe également 4 atomes de brome; le produit qui en résulte fond vers 200°. L'action de l'acide hypochloreux sur le glycol conduit à un alcool saturé, tétratomique et dichloré $C^6H^{12}O^4Cl^2$, corps cristallisé qui fond à 204-206° en se décomposant, et qui est isomérique avec les dichlorhydrines de la mannite et de la dulcite préparées par M. Bouchardat. M. Griner, qui se réserve l'étude de son glycol et de ses dérivés, s'occupe actuellement de remonter à l'alcool hexatomique qui doit lui donner la mannite ou un isomère.

M. Bigot a obtenu, par l'action du sodium sur la monochlorhydrine de la glycérine, un corps qui présente la formule et les propriétés du glycide.

M. Mourgues présente, au nom de M. Le Bel et au sien, un appareil qu'ils emploient depuis plusieurs mois pour recueillir les différents produits pendant une distillation fractionnée.

MM. Béhal et Auger ont observé la décomposition spontanée d'une assez grande quantité d'hydrure de cuivre placé dans le vide sec. Il s'est produit une décomposition assez vive pour projeter le couvercle du dessiccateur; le résidu était formé de cuivre pur.

M. Friedel, dans la suite de ses recherches sur l'acide camphorique, a examiné l'action de l'acide iodhydrique sur cet acide : il a observé, à côté d'un iodure qu'il n'a pas encore pu isoler d'une manière certaine à l'état de pureté, en raison de son peu de

stabilité, un mélange d'hydrocarbures qui a déjà été étudié par divers chimistes. Les uns, comme M. Wigl, ont attribué au principal d'entre eux une formule en C^9; d'autres, comme MM. Berthelot et Wreden, une formule en C^8. D'après Wreden, ce serait un hydrure, ou plutôt un mélange d'hydrures de métaxylène C^8H^{14} et C^8H^{16}. Les observations de M. Berthelot et de Wreden sont parfaitement exactes; l'hydrocarbure, produit principal de la réaction, répond à la formule C^8H^{16} d'après ses analyses et sa densité de vapeur, et en le nitrant on obtient une petite quantité d'un dérivé nitré solide ayant la composition d'un trinitroxylène et le point de fusion du trinitrométaxylène.

Dans la réaction de l'acide iodhydrique, il se dégage à la fois de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, et l'on peut comprendre la formation d'un hydrocarbure aromatique par rupture de la chaîne fermée dont M. Friedel est porté à admettre l'existence dans l'acide camphorique avec formation d'une nouvelle chaîne aux dépens du radical propyle.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 164. — Procédés faciles pour distinguer l'oxychlorure et le trichlorure de phosphore; par M. G. DENIGÈS.

MM. Reinitzer et Goldschmidt, dans leur travail sur l'action réciproque de l'oxychlorure de phosphore et de quelques métaux et métalloïdes, ont étudié le cas où l'oxychlorure en agissant sur le zinc est en excès par rapport au métal. Dans ces conditions il se produit, comme ils l'ont montré, du chlorure et du métaphosphate de zinc ainsi que l'oxyde P^4O.

Ces auteurs n'ont pas étudié le cas inverse où le zinc est en excès.

Or, si l'on fait tomber goutte à goutte de l'oxychlorure de phosphore sur de la poudre de zinc, le tout s'échauffe et le plus souvent il se produit une flamme accompagnée de fumées blanches d'anhydride phosphorique. Il se forme en même temps du phosphure de zinc, de telle sorte qu'en ajoutant un peu d'eau au mélange on obtient un dégagement d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

Ces faits, aussi bien ceux de Reinitzer et Goldschmidt que ceux

que nous venons de signaler, permettent de distinguer aisément l'oxychlorure et le trichlorure de phosphore.

Ces deux corps, en effet, qui, comme on le sait, se présentent sous l'aspect de deux liquides incolores, émettant d'abondantes fumées à l'air, offrent un grand nombre de propriétés et d'apparences communes. De plus les vapeurs acides qu'ils dégagent corrodent très rapidement les étiquettes en papier, et il peut être utile à un moment donné de différencier ces deux corps ou de les caractériser aisément.

Il suffit pour cela de mettre dans un tube de verre bien sec une très petite quantité de poudre de zinc et d'y verser quelques gouttes du liquide à essayer, ce dernier étant en excès par rapport au métal.

Le trichlorure est sans action sensible; au contraire, avec l'oxychlorure il se produit presque immédiatement une vive réaction, la poudre gris brunâtre devient vert sale, puis jaune, par formation de l'oxyde P^4O.

Si l'on ajoute de l'eau dans le tube en agitant, le zinc se dissout en laissant, dans le cas du trichlorure, une liqueur à peu près claire; avec l'oxychlorure l'oxyde P^4O persiste avec ses caractères et, n'étant plus mélangé de poudre de zinc, sa couleur s'accentue.

On peut encore procéder ainsi : sur une forte pincée de poudre de zinc placée dans un verre on verse une ou deux gouttes du liquide examiné; souvent il se produit une flamme presque aussitôt après le contact; dans tous les cas, par addition d'un peu d'eau dans le verre, de petites flammes d'hydrogène phosphoré viennent crépiter à la surface dans le cas de l'oxychlorure. Avec le trichlorure il ne se produit rien de semblable.

N° 165. — Sur la synthèse de quelques composés séléniés dans la série aromatique; par M. C. CHABRIÉ (1).

Les produits séléniés dont la synthèse a été réalisée dans la série aromatique ont ceci de particulier que le sélénium n'y est pas en relation de saturation avec le noyau benzénique. C'est la synthèse des composés dans lesquels ce métalloïde est uni directement avec le carbone du noyau cyclique que j'ai entreprise.

Dans une note précédente (*Bull. Soc. chim.*, t. **50**, p. 133) et

(1) Les analyses et le détail des expériences ont été publiés dans une thèse pour le doctorat (avril 1889) et paraîtront bientôt dans les *Annales de Chimie et de Physique*.

dans plusieurs séances de la Société chimique (22 juin, 23 novembre, 28 décembre 1888, 8 mars et 28 mars 1889; *Bull. Soc. chim.*, t. **50**, p. 81 et 657; t. **51**, p. 81; 3e série, t. **1**, p. 402 et 467), j'ai exposé les résultats que j'ai obtenus.

Le but de la présente note est de les relier entre eux et de présenter le travail dans son ensemble.

Les composés séléniés que je me suis proposé de produire peuvent se diviser en deux groupes :

1° Ceux ne contenant pas d'oxygène.

Je les ai obtenus en faisant agir le tétrachlorure de sélénium sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium.

2° Ceux contenant de l'oxygène.

Ils ont pris naissance dans la réaction des chlorhydrines $SeOCl^2$ et $Se(OH)^2Cl^2$ sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium.

Comme MM. Friedel et Crafts (1) ont obtenu les composés du soufre ne contenant pas d'oxygène avec le soufre et le sous-chlorure de soufre, et ceux en contenant (2) en partant de l'anhydride sulfureux; comme d'autres chimistes ont obtenu ces derniers avec l'acide sulfurique, je rendrai compte des expériences faites en partant du sélénium, du sous-chlorure de sélénium, de l'anhydride sélénieux et de l'acide sélénique.

J'ai examiné l'action des réactifs oxydants suivants sur les nouveaux produits aromatiques séléniés : acide nitrique, permanganate de potasse, acide chromique, eau de brome, eau oxygénée, et j'ai terminé par l'examen de quelques propriétés de l'anhydride sélénieux et par des remarques sur l'analyse des produits décrits, sur leur tension superficielle et sur leur classification.

Action du tétrachlorure de sélénium seul sur la benzine. — Le chlorure $SeCl^4$, mêlé à la benzine et au toluène, les colore en rouge grenat. Avec la benzine, on obtient du sous-chlorure Se^2Cl^2 et les benzines mono-, bi- et trichlorées.

Le produit de l'opération, repris par l'eau, laisse déposer tout le sélénium qu'il contenait et donne une huile qui, distillée, fournit des produits chlorés distillant à 131-133°, 170-173°, 209-212°. Ce sont les benzines chlorées :

$$C^6H^5Cl, \quad C^6H^4Cl^2, \quad C^6H^3Cl^3.$$

Les analyses montrent qu'on a bien obtenu ces chlorures.

(1) *Annales de Chimie et de Physique* (6), t. **1**, p. 530.
(2) Friedel et Crafts, *Comptes rendus*, t. **86**, p. 1368.

La benzine dichlorée obtenue me paraît être la métadichlorobenzine ; la benzine trichlorée est, je crois, un mélange des trois benzines trichlorées.

Si on analyse le produit qui distille à 209-212° avant de l'avoir traité par l'eau, on le trouve formé d'une molécule de sous-chlorure de sélénium, mélangée à deux molécules de benzine trichlorée.

Son analyse ne serait pas satisfaisante s'il s'agissait d'un produit chimique défini ; mais elle suffit pour montrer dans quelles proportions le sous-chlorure de sélénium se mêle à la trichlorobenzine.

Les densités de vapeur, prises dans l'air et dans l'hydrogène, à la température de 310° (ébullition de la diphénylamine), par la méthode de V. Meyer, viennent encore confirmer la formule que je propose.

	I. Densité prise dans l'air.	II. Densité prise dans l'hydrogène.
P........................	0gr,1010	0gr,0354
H........................	766mm	756mm
t........................	20°	20°
V........................	13cc,25	7cc

Ce qui donne :

I. $D^a_v = 6.44$ II. $D^H_v = 4.44$

Ces densités correspondent à 2 volumes ; mais si le composé $Se^2Cl^2(C^6H^3Cl^3)^2$ est un mélange et non une combinaison, il correspond à 6 volumes.

La densité théorique de $Se^2Cl^2(C^6H^3Cl^3)^2$, qui serait 20,555 si elle correspondait à 2 volumes, doit donc être divisée par 3. Elle devient 6,85, et la densité trouvée est 6,44.

Pour la densité trouvée dans l'hydrogène, on peut supposer, d'après le sélénium resté dans l'ampoule, qu'à 310°, le chlorure Se^2Cl^2 a été décomposé, en chlore qui s'est uni sans condensation à l'hydrogène, et en sélénium déposé.

Le mélange formé dans l'appareil est $2(C^6H^3Cl^3) + 2HCl$. L'hydrogène était dans l'appareil ; donc le reste du produit est $2(C^6H^3Cl^3) + 2Cl$, qui correspond à 6 volumes.

Au poids du produit sélénié introduit correspond le poids plus petit du résidu ci-dessus ; la densité calculée qu'on doit trouver doit être réduite, dans le rapport des poids atomiques de $[(C^6H^3Cl^3)^2 + Cl^2]$ à $[(C^6H^3Cl^3)^2 + Se^2Cl^2]$.

La densité calculée est alors 4,76 ; la densité trouvée est 4,44. Ces nombres justifient suffisamment la formule du mélange que j'ai proposée.

Le tétrachlorure de sélénium réagit encore, comme chlorurant, sur les carbures de la série grasse.

L'amylène réagit vivement et se met à bouillir jusqu'à ce que la quantité de chlorure, ajoutée par petites portions, soit dans les portions de 2 parties de carbure pour 3 parties de chlorure $SeCl^4$.

On reprend par l'eau qu'on décante ensuite. Le produit séché a été distillé.

La partie qui passe à 143-148° a été analysée. C'est le chlorure d'amylène.

Le caprylène, l'acide acétique, le chlorure d'acétyle, réagissent aussi sur le chlorure de sélénium. Pour les deux derniers, on doit chauffer légèrement.

Action du tétrachlorure de sélénium sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. — Les proportions employées étaient :

$SeCl^4$.........	100 grammes	ou 1 molécule de $SeCl^4$
C^6H^6.........	273 —	ou 8 molécules de C^6H^6 environ
Al^2Cl^6........	60 —	

On traite par l'eau, puis on sèche l'huile obtenue et on la distille. Les produits obtenus sont :

1° Un liquide incolore chloré, non sélénié, passant à 131-133° sous la pression atmosphérique ; c'est le chlorure de phényle.

2° Une huile jaune passant à 227-228° sous une pression de quelques millimètres. C'est le séléniure de phényle. Sa densité est 1,450 à la température de 19°,6.

3° Une huile rouge qui distille à 245-250° sous la même pression que le précédent. Sa densité est 1,550 à 19°,6. L'analyse lui assigne pour formule $Se^2(C^6H^5)^3C^6H^4Cl$.

4° L'huile rouge précédente laisse déposer des cristaux jaunes d'une odeur forte. On les purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Ce corps est formé de prismes longs qui, examinés en lumière polarisée, s'éteignent parallèlement à leur arête latérale. C'est le séléno-phénol fusible à 60°. Sa solution alcoolique précipite par les sels de mercure et d'argent. Il est insoluble dans l'eau.

Le sel d'argent correspond à la formule C^6H^5SeAg.

J'ai montré (*Bull. Soc. chim.*, t. **50**, p. 136) que la formation du séléniure de phényle et du chlorure de phényle s'expliquait par les réactions suivantes :

$$2C^6H^6 + SeCl^4 = Se(C^6H^5)^2 + 2HCl + Cl^2,$$
$$Cl^2 + C^6H^6 = C^6H^5Cl + HCl.$$

La formation du séléno-phénol s'explique de même :

$$C^6H^6 + SeCl^4 = C^6H^5.SeH + 2Cl^2.$$

On peut donc admettre que c'est à cause de sa disposition à perdre une partie de ses atomes de chlore, pour donner du chlorure de phényle, que le chlorure de sélénium donne des produits aromatiques séléniés qui ne correspondent pas au tétrachlorure de sélénium, dans lequel les quatre atomes de chlore seraient remplacés par quatre groupes phényles.

Action du sélénium sur les composés organo-métalliques. — Le sélénium ne réagit pas sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, comme le font l'oxygène et le soufre. Cette propriété m'a donné l'idée d'étudier son action sur quelques composés organo-métalliques.

Il réagit à froid sur le zinc-éthyle en donnant un produit blanc analogue au mercaptide de zinc et se décomposant par l'eau chlorhydrique, en mettant en liberté un corps dont l'odeur fétide rappelle celle du sélénhydrate d'éthyle décrit par Wöhler (1).

Cette réaction rapproche le sélénium de l'oxygène et du soufre, pour lesquels on a :

$$Zn(C^2H^5)^2 + O^2 = Zn(C^2H^5O)^2,$$
$$Zn(C^2H^5)^2 + S^2 = Zn(C^2H^5S)^2.$$

Le sélénium ne réagit pas sur le mercure-phényle en solution dans la benzine, ni sur l'aluminium-phényle en solution dans le xylène, ni à froid, ni à chaud. Or, on sait que MM. Friedel et Crafts ont montré que le soufre, qui réagit sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, réagit de la même manière sur la solution d'aluminium-phényle dans le xylène (2).

Le sélénium, qui ne réagit pas dans le premier cas, ne doit donc pas réagir dans le second si le composé aluminique, qui prend naissance dans les réactions de ce genre, peut être considéré comme du chlorure d'aluminium, dans lequel des groupes phényles se sont substitués aux atomes de chlore, et c'est ce que l'expérience a pleinement vérifié, ici, une fois de plus.

Essais divers. — Le sous-chlorure et le sous-bromure de sélénium, traités comme le tétrachlorure, donneraient des produits séléniés analogues à ceux obtenus avec $SeCl^4$, ce qui s'explique, puisque le chlorure $SeCl^4$ est transformé en Se^2Cl^2 dans cette synthèse.

(1) Wöhler Siemens, A. 61, 360.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 1888.

Dans une opération, j'ai fait réagir ensemble :

Benzine	300	grammes
Se^2Br^2	60	—
Al^2Cl^6	30	—

En opérant comme il a été dit plus haut, j'ai obtenu des liquides passant entre 217 et 252° sous une pression de 62 millimètres, et à une première distillation.

Le bromure $SeBr^4$ réagit vivement à froid, exactement comme le chlorure $SeCl^4$.

Enfin, en chauffant pendant huit heures un mélange de :

Toluène	100	grammes
$SeCl^4$	10	—
Al^2Cl^6	10	—

à 110° dans un bain de glycérine, j'ai obtenu des produits distillant à 330°.

Formule du séléniure de phényle. — La formation du composé $Se^2(C^6H^5)^3C^6H^4Cl$ m'a donné la pensée de vérifier si la formule du séléniure de phényle est $Se(C^6H^5)^2$ ou $Se^2(C^6H^5)^4$.

J'ai fait agir les iodures et bromures alcooliques sur le séléniure de phényle. S'il avait la formule simple contenant un seul atome de sélénium, ce métalloïde y serait bivalent et devrait se combiner avec les iodures alcooliques pour donner ces composés d'addition décrits par M. Cahours (1) pour le sulfure et le séléniure de méthyle.

Comme je n'ai pas réussi à former de semblables combinaisons, j'ai voulu voir si le sulfure de phényle se prêterait mieux que le séléniure à ces réactions. J'ai trouvé qu'il ne se combinait pas non plus aux iodures alcooliques.

Cette impuissance du séléniure de phényle à se souder à ces iodures tenait donc à ce que le sélénium y est fixé à des groupes aromatiques et ne pouvait trancher la question relative à sa formule.

J'ai cherché alors à le traiter par le brome ; mais j'ai obtenu un dérivé de substitution que je décrirai plus loin, de sorte que la question ne pouvait pas être résolue en cherchant à fixer des atomes ou des groupes monovalents sur la molécule du corps étudié.

J'ai pris alors la densité de vapeur du séléniure de phényle. La difficulté tenait à ce que ce corps se décompose toujours un peu

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. 10, p. 16 et suiv.

quand on le distille, même dans le vide ; mais, lorsqu'il est très pur, j'ai trouvé que cette décomposition était peu sensible. D'ailleurs, il s'agissait de savoir si sa formule était $Se(C^6H^5)^2$, qui correspond à la densité de vapeur $D=8,09$, ou si elle était $Se^2(C^6H^5)^4$, qui correspond à $D=16,18$.

J'ai opéré à 360° dans la vapeur de mercure, en emplissant l'appareil d'azote soigneusement desséché. La méthode employée était celle de M. Victor Meyer.

J'ai trouvé :

P....................................	$0^{gr},1253$
V....................................	$12^{cc},7$
H....................................	750^{mm}
t....................................	$12^{\circ},7$

ce qui donne :

$$D=8.17.$$

Ainsi la formule du séléniure de phényle est $Se(C^6H^5)^2$, et celle du chlorure qui prend naissance avec lui est

$$Se(C^6H^5)^2+SeC^6H^5.C^6H^4Cl.$$

Action des réactifs oxydants sur le séléniure de phényle. — Le permanganate de potasse et l'acide chromique ne m'ont pas donné de produits analogues aux sulfones : ou bien le séléniure restait inattaqué, ou sa molécule était complètement brûlée.

L'acide nitrique, qui l'attaque à froid, donne des produits contenant de l'azote lorsqu'on traite le séléniure par l'acide azotique à 180° en tube scellé. Si on élève la température jusqu'à 200-220°, la molécule est encore brûlée. On peut déceler la présence de l'anhydride sélénieux dans le liquide obtenu.

L'eau de brome agit comme le brome en donnant un bromure de substitution (1).

Sa formule est $Se(C^6H^4Br)^2$ ou peut-être $Se.C^6H^5.C^6H^3Br^2$. Si le brome donnait le composé $Se.Br^2.(C^6H^5)^2$, ce corps serait décomposé par l'eau et donnerait du bromure d'argent quand on le traite en tube scellé par une solution nitrique d'azotate d'argent à 180°, ou par l'hydrate d'argent à 240°, ce qui n'a pas lieu, comme je m'en suis assuré.

Ce bromure, soluble dans l'alcool, fusible à 112°, cristallise dans l'alcool en lames hexagonales brillantes et incolores.

(1) C'est par erreur qu'il a été imprimé dans une note précédente (*Bull. Soc. Chim.*, t. 50, p. 136) « on a obtenu une sélénione ».

Ces cristaux s'éteignent, en lumière polarisée, parallèlement à une arête.

Les deux angles adjacents à cette arête sont égaux à 128°. Les angles où aboutit la diagonale parallèle à cette arête sont égaux à 104°30'.

Ces cristaux appartiennent donc, je pense, au système du prisme droit à base rhombique ou à celui du prisme clinorhombique.

L'eau oxygénée, mêlée d'acide chlorhydrique et traversée par un courant d'air, transforme le séléniure de phényle en un oxychlorure de la formule $Se.C^6H^4OH.C^6H^4Cl$.

C'est un corps blanc cristallisé fusible à 145°, soluble dans la potasse, inaltérable à froid par l'acide nitrique. Ces caractères le différencient de son isomère que je décrirai plus loin, qui a pour formule $SeOC^6H^5C^6H^4Cl$, qui fond à 94°, ne se dissout pas dans la potasse et est attaqué à froid par l'acide nitrique.

Traité par l'acide azotique, à l'ébullition, cet oxychlorure donne un dérivé cristallin, formé de longues aiguilles fusibles à 188°, qui s'éteignent en lumière polarisée, parallèlement à leur longueur.

Ainsi l'action des réactifs oxydants sur le séléniure de phényle ne m'a pas donné de dérivés correspondants aux composés sulfinés ou sulfonés.

Avant de montrer comment j'ai obtenu les composés séléniés dans lesquels l'oxygène est fixé au sélénium, je vais rendre compte de mes expériences avec l'anhydride sélénieux et l'acide sélénique sur la benzine.

Action de l'anhydride sélénieux et de l'acide sélénieux sur la benzine. — Avec la benzine insuffisamment desséchée SeO^2 s'hydrate : on obtient SeO^3H^2 qui fond et cristallise dans la benzine bouillante. Quand les corps sont secs et purs l'action est presque nulle, même à 150° en tube scellé. Des traces de sélénium se déposent.

Si on ajoute du chlorure d'aluminium au mélange de benzine et d'anhydride sélénieux, on constate un dégagement d'acide chlorhydrique.

J'ai fait agir 1 molécule d'anhydride sur 4 molécules de carbure.

SeO^2	20	grammes
C^6H^6	56	—
Al^2Cl^6	30	—

Le produit, repris par l'eau, puis séché, est distillé dans le vide. Il passe, sans point fixe, une huile rouge brun. Le résidu est lavé

au chloroforme, auquel il abandonne une huile rouge limpide, puis à l'éther, qui, évaporé, laisse déposer de jolis cristaux.

Les faibles rendements ne m'ont pas permis d'étudier la réaction.

L'acide sélénique concentré agit sur la benzine; mais son action est extrêmement lente. J'ai obtenu une très faible quantité d'un produit dont le sel de baryum est cristallisé. Les rendements ne sont pas meilleurs si on opère à 120-150° en tube scellé. Ces faits, que j'ai déjà signalés, ont reçu depuis une confirmation dans un travail de M. Istrati.

Synthèse des composés séléniés oxygénés. — Action de la dichlorhydrine de l'acide sélénieux sur la benzine. — J'ai modifié le procédé de Weber pour préparer la dichlorhydrine de l'acide sélénieux. J'ai remarqué que le chlorure $SeCl^4$ a déjà une grande tension de vapeur à 200° et que, de plus, il n'y a pas inconvénient à laisser refluer les vapeurs de la dichlorhydrine sur le mélange de $SeCl^4$ et de SeO^2 dans l'expérience de Weber. Ces deux faits montraient qu'on pouvait obtenir cette chlorhydrine en chauffant à 200°, pendant quelques heures, un mélange, à molécules égales, de $SeCl^4$ et de SeO^2 dans un tube scellé soigneusement desséché. J'ai obtenu le rendement théorique à moins d'un demi pour cent près.

Ce procédé permet d'obtenir 300 à 400 grammes de dichlorhydrine en 10 heures environ.

Lorsqu'on ajoute 45 grammes de chlorure d'aluminium à un mélange de 54 grammes de $SeOCl^2$ et de 200 grammes de benzine, soit environ 8 molécules de benzine pour une molécule de chlorhydrine, et qu'on chauffe légèrement, on recueille 18 grammes d'acide chlorhydrique; la formation du produit $SeO(C^6H^5)^2$ en exigerait $23^{gr},8$, mais on voit se dégager ce gaz lorsque l'on traite le résidu de l'opération. Ce résidu, jeté dans l'eau, a été séché ensuite en étant dissous rapidement dans le chloroforme qui laisse surnager l'eau qu'on peut ainsi séparer facilement de la solution chloroformique. On évapore le chloroforme, on distille dans le vide et on obtient un produit passant à 230° sous 65 millimètres de mercure.

Cette huile est la diphényle-sélénine $SeO(C^6H^5)^2$. Ce produit a pour densité $D = 1,48$ à 19°,6; il est attaqué par l'acide nitrique froid et ne m'a pas donné de composé correspondant aux sulfones par l'action des réactifs oxydants.

Il se produit, en même temps que lui, un produit cristallisé qui ne se forme qu'en très petite quantité quand on prend les propor-

tions indiquées, mais qui se forme presque seul dans les conditions suivantes :

On prend 27 grammes de $SeOCl^2$, 27 grammes de benzine et on y jette 22 grammes de chlorure d'aluminium (soit une molécule de chlorhydrine pour 2 de benzine environ).

On traite le produit comme le précédent, mais le corps qui distille à 230°, sous 10 centimètres de mercure environ, est solide à froid. En le faisant cristalliser dans une grande quantité d'alcool, on obtient des paillettes brillantes, incolores, hexagonales. Examinées en lumière polarisée, elles s'éteignent parallèlement à un côté de l'hexagone. Les deux angles adjacents à ce côté sont égaux à 129°. Les angles où aboutit la diagonale parallèle à ce côté sont égaux à 102°.

Ce corps fond à 94°; l'acide nitrique froid l'attaque, c'est la diphényle-sélénine monochlorée. Ce corps ainsi que le précédent n'ont pas de correspondants dans les composés sulfinés décrits jusqu'ici.

Action de l'eau de brome sur la diphényle-sélénine.— Le brome en présence de l'eau transforme la diphényle-sélénine en diphényle-sélénine dibromée. C'est un composé fusible à 120°, cristallisant dans l'alcool sous la forme de rhombes, surmontés d'un pointement terminé par une facette rhombe avec des modifications sur les arêtes du rhombe et sur celle du tétraèdre qui aboutissent à la facette supérieure terminale.

Vus en lumière polarisée, ces cristaux s'éteignent parallèlement aux arêtes du tétraèdre qui aboutissent aux angles aigus du rhombe de base. Ces angles, mesurés au microscope, sont égaux à 72°.

L'eau oxygénée, mêlée d'acide chlorhydrique et agitée par un courant d'air, donne avec la diphényle-sélénine un produit chloré de substitution $SeO(C^6H^4Cl)^2$ ou $SeO.C^6H^5.C^6H^3Cl^2$, fusible à 159° soluble dans l'alcool bouillant. Ce composé cristallise en petits prismes blancs, inattaquables à froid par l'acide nitrique.

Lorsque j'ai fait réagir la dichlorhydrine $Se(OH)^2Cl^2$ sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, j'ai obtenu la diphényle-sélénine que donne $SeOCl^2$, et le séléno-phénol que donne $SeCl^4$.

On se rend facilement compte de ces réactions. Le chlorure d'aluminium, étant un agent déshydratant, a transformé le corps de formule $Se(OH)^2Cl^2$ en $SeOCl^2$ par perte d'une molécule d'eau; ou bien, en admettant que le produit $Se(OH)^2(C^6H^5)^2$ ait pris naissance, il se sera transformé en $SeO(C^6H^5)^2$ pour la même raison.

Cette réaction prouve que la dichlorhydrine dont je suis parti a

bien pour formule $Se(OH)^2Cl^2$, et non $SeO^2.2HCl$ comme on l'écrit généralement.

La formation du séléno-phénol s'explique en admettant que les groupes oxhydryles de la dichlorhydrine sont remplacés par les atomes de chlore du chlorure d'aluminium qui devient alors un hydrate. Cette explication concorde avec la formule que je donne à la dichlorhydrine. On a en effet :

$$3\left(\begin{array}{c}Cl\\ |\\ Se{<}^{OH}_{OH}\\ |\\ Cl\end{array}\right) + Al^2Cl^6 = Al^2(OH)^6 + 3SeCl^4.$$

Action de l'anhydride sélénieux sur les amines. — L'anhydride sélénieux réagit sur les amines grasses et aromatiques.

Avec l'aniline il réagit vivement à froid ; à 120-130°, en tube scellé, la réaction est explosive.

J'ai mis en présence l'anhydride sélénieux et l'aniline à molécules égales, environ : $SeO^2 = 11$ grammes, $C^6H^5AzH^2 = 20$ grammes. En chauffant 3 heures au bain-marie, on obtient une matière violette. L'alcool la dissout, une solution aqueuse de sel marin précipite complètement la matière colorante.

Avec l'éthylamine, la combinaison est moins vive. J'ai chauffé, pendant 4 à 5 heures, à 130-140°, un mélange de 5 grammes d'éthylamine et de 6 grammes d'anhydride sélénieux. Le produit obtenu, purifié par des cristallisations successives dans l'alcool, se présente sous forme de cristaux incolores alcalins au tournesol, décomposables par la chaleur au-dessus de 150°.

J'ai signalé ces réactions dans la séance du 23 novembre 1888 de la Société chimique (*Bull. Soc. ch.*, t. **50**, p. 657-658). Il me paraît intéressant de rechercher ces actions de l'anhydride sélénieux sur les amines.

Formation de l'anhydride sélénieux fondu. — L'anhydride sélénieux est décrit comme un corps qui se sublime sans fondre. J'ai pu le fondre dans un tube scellé bien sec à 340°. Il prend alors la structure dure et cristalline différant beaucoup de celle de l'anhydride sélénieux qu'on a l'habitude de voir.

Réduction de l'acide sélénieux par la fermentation alcoolique. — J'ai fait quelques expériences sur la réduction de l'acide sélénieux en solution. Un courant d'hydrogène ne le réduit pas ; l'hydrogène naissant le réduit ; une solution de glucose formée de 70 grammes d'eau pour 5 grammes de glucose ne réduit pas 2 grammes d'a-

cide sélénieux. Mais si, pour les mêmes proportions, on ajoute 5 grammes de levure de bière, la réduction est immédiate.

Il résulte de l'examen de cette expérience que l'acide sélénieux a le pouvoir, comme l'acide sulfureux, de s'opposer aux fermentations, mais qu'il s'en distingue par cette propriété oxydante manifeste alors que l'acide sulfureux a, au contraire, la propriété réductrice.

Remarques sur le dosage du sélénium. — J'ai remarqué souvent, en dosant le sélénium dans les composés que j'ai obtenus, qu'il y avait des différences considérables dans les résultats, selon que je pesais le sélénium après l'avoir séché à 100° ou à une température plus élevée.

Pour doser ce corps, j'attaquais les produits, en tube scellé, à 220-240°, par 40 fois leur poids d'acide nitrique pur. Puis, j'étendais d'eau, je neutralisais par la potasse et, après évaporation et addition d'une grande quantité d'acide chlorhydrique, je précipitais le sélénium par le bisulfite de soude.

Si je séchais à 100° je trouvais des nombres vérifiant bien les formules que le procédé de synthèse et les dosages des autres éléments rendaient probables. Ainsi j'ai trouvé :

	Substance employée.	Se.
I. Pour $SeH.C^6H^5$	gr 0,1346	0,06795
II. Pour $SeO(C^6H^5)^2$	0,1100	0,03467
III. Pour $SeC^6H^4OH.C^6H^4Cl$	0,01485	0,0406

ou, en centièmes

	I.	II.	III.
Se	50.48	31.32	27.33

La théorie exige :

	I.	II.	III.
Se	50.31	31.67	27.86

Lorsque j'ai chauffé longtemps à 180° le sélénium recueilli, j'ai trouvé :

	Substance employée.	Se.
I. Pour $SeH.C^6H^5$	gr 0,0498	0,0301
II. Pour $SeO(C^6H^5)^2$	0,1321	0,0523
III. Pour $SeC^6H^4OH.C^6H^4Cl$	0,1485	0,0517

Ce qui fait en centièmes:

	I.	II.	III.
Se	60.43	36.41	34.77

Mais si on admet que le sélénium s'est oxydé à cette température de 180° et pendant cette longue calcination, et qu'il s'est transformé en protoxyde SeO, signalé par Berzélius, alors on déduit

pour le sélénium des poids qui correspondent bien à mes formules. En effet :

	I.	II.	III.
SeO..................	60.43	36.41	34.77

correspondent à :

	I.	II.	III.
Se....................	50.16	30.22	28.85

Le fait me paraît intéressant, car Berzélius a dit que le protoxyde sec se forme quand on chauffe le sélénium dans un ballon plein d'air ; or, depuis, l'existence de ce corps a été mise en doute. Pourtant, je n'ai pas d'autre intention ici que de signaler les résultats de mes expériences, et je ne me crois pas encore autorisé à affirmer l'existence du produit SeO.

Mesure de la tension superficielle des produits séléniés liquides. — M. Duclaux a montré (1) que, pour un liquide s'échappant d'un tube capillaire de rayon R, on a la relation

$$(A) \qquad P = KFR,$$

dans laquelle F est la tension superficielle du liquide, P le poids de la goutte et K un nombre qui, d'après M. Duclaux, est le même pour tous les liquides. Donc, on a entre les poids des gouttes de deux liquides, s'échappant successivement d'un même tube :

$$\frac{P}{P'} = \frac{F}{F'}.$$

Si l'un de ces liquides est l'eau dont la tension F est prise pour unité et dont le poids de la goutte est π, on a :

$$\frac{P}{\pi} = F.$$

Donc, en mesurant P, on a F, si on a déterminé la valeur de π pour le tube employé.

Je renvoie pour les détails des expériences au mémoire où je les ai exposés complètement (2). Voici les résultats :

	Poids des gouttes.
I. Séléniure de phényle......................	$0^{gr},03107$
II. Séléniure de phényle chloré...............	0,02795
III. Séléniure de phényle oxydé...............	0,02961

Poids de la goutte d'eau :

$$\pi = 0^{gr},05564.$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. 12, p. 399.

(2) *Thèse de doctorat*, avril 1889.

Dans les différentes expériences, les poids trouvés étaient toujours les mêmes; pour le séléniure de phényle, leur valeur oscillait entre 0gr,03114 et 0gr,03106.

Les tensions superficielles sont donc:

	I.	II.	III.
$F = \frac{P}{\pi}$	0,5584	0,5023	0,5327

Pour avoir les tensions superficielles absolues, on n'a qu'à multiplier ces nombres par 7,5 qui représente, selon M. A. Dupré, la valeur de la tension superficielle de l'eau. On trouve :

	I.	II.	III.
$T = F \times 7.5$.....	4.1880	3.76725	3.99525

Les densités de ces liquides prises à 19°,6 étaient :

I.	II.	III.
1.450	1.550	1.480

Ces résultats peuvent s'énoncer ainsi :

1° Les tensions superficielles du séléniure de phényle et de ses dérivés, chloré et oxygéné, varient en sens inverse de leurs densités ;

2° Si dans la molécule du séléniure de phényle on introduit le chlore ou l'oxygène, la tension superficielle du composé résultant est plus faible que celle du séléniure lui-même, et d'autant plus faible que le poids atomique de l'élément introduit est plus élevé.

Classification des composés séléniés organiques aromatiques. — Les composés non oxygénés que j'ai obtenus appartiennent au type SeX^2, puisqu'ils ne fixent pas le brome par addition ; ce sont donc des séléniures : le séléniure de phényle, le sélenhydrate de phényle... ; ceux contenant de l'oxygène ne contiennent qu'un atome d'oxygène, ils peuvent être considérés comme dérivant de l'acide sélénieux, puisque leur synthèse a été faite en partant de la dichlorhydrine de l'acide sélénieux; ce sont donc des composés comparables aux composés sulfinés, je les ai appelés des sélénines: la diphényle-sélénine, la diphényle-sélénine monochlorée, etc.

Tous ces composés correspondent au type SeX^4. En sorte qu'on peut faire dériver tous les composés oxygénés aromatiques du sélénium du type :

(a)
$$\begin{array}{c} A \\ | \\ A'-Se-OH, \\ | \\ OH \end{array}$$

formule dans laquelle A et A' sont des groupes monovalents. Si ce corps (a) perd ses atomes d'hydrogène, il devient

(1) A' — Se(A)(—O—O—) (structure : A au-dessus de Se ; A' — Se — O. ; O au-dessous de Se, relié à l'O de droite)

Si on remplace A par un oxhydryle, on a :

(2) A' — Se(OH)(—O—O—) (structure : OH au-dessus de Se ; A' — Se — O. ; O au-dessous de Se, relié à l'O de droite)

Si (1) perd un atome d'oxygène il devient :

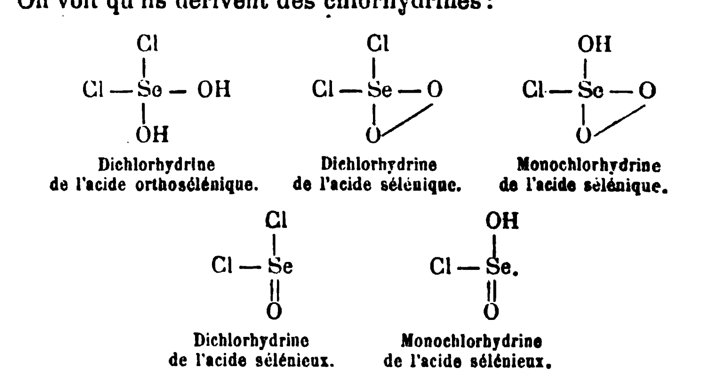
(3) A' — Se(A) = O (structure : A au-dessus de Se ; A' — Se ; O relié à Se par une double liaison)

et en remplaçant A par un oxhydryle :

(4) A' — Se(OH) = O (structure : OH au-dessus de Se ; A' — Se ; O relié à Se par une double liaison)

Si on suppose que les groupes aromatiques sont des groupes phényles, le corps (a) sera l'hydrure de diphényle-sélénione, le corps (1) sera la diphényle-sélénione, le corps (2) l'acide sélénioné, le corps (3) la diphényle-sélénine, le corps (4) l'acide séléniné.

On voit qu'ils dérivent des chlorhydrines :



Dichlorhydrine de l'acide orthosélénique. — Dichlorhydrine de l'acide sélénique. — Monochlorhydrine de l'acide sélénique.

Dichlorhydrine de l'acide sélénieux. — Monochlorhydrine de l'acide sélénieux.

J'ai réussi à faire les sélénines en partant de la dichlorhydrine de l'acide sélénieux, ce qui rend ces rapprochements de formule lo-

giques, et je crois que lorsqu'on aura fait la synthèse de la dichlorhydrine de l'acide sélénique on obtiendra facilement la sélénione correspondante.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel, à la Faculté des sciences.)

N° 166. — Sur la densité de vapeur des chlorures de sélénium ; par M. C. CHABRIÉ.

Pour prendre la densité de vapeur du tétrachlorure de sélénium, j'ai voulu préparer ce corps dans un état de pureté absolue.

Berzélius (*Ann. de Ch. et de Phys.* (2), t. **9**, p. 235) le prépare en faisant passer du chlore à froid sur le sélénium ; il se forme d'abord du sous-chlorure Se^2Cl^2, liquide rouge brun, puis du tétrachlorure, corps jaune pâle qu'on peut sublimer en petits cristaux blancs. Ses vapeurs sont jaune rougeâtre.

Le corps ainsi préparé ne donne que des cristaux opaques, très petits et peu nets.

J'ai obtenu des cristaux longs de plusieurs millimètres, très brillants, présentant de larges facettes, visibles à l'œil nu, en reprenant le corps obtenu ainsi, et en le soumettant à l'action d'un courant de chlore soigneusement desséché, dans un tube en verre de Bohême épais que j'ai fermé ensuite à la lampe à ses deux extrémités.

Le tube contenant le tétrachlorure ainsi séché et en contact avec l'atmosphère de chlore a été chauffé à 190-200° pendant 10 à 15 heures à une de ses extrémités, l'autre restant en dehors de l'action de la chaleur.

J'ai obtenu, à l'extrémité froide, les beaux cristaux de tétrachlorure.

C'est par ce même procédé que M. Friedel a réussi à faire cristalliser le chlorure d'aluminium en cristaux longs de plusieurs centimètres et parfaitement limpides.

J'ai pris la densité de vapeur du tétrachlorure de sélénium à 360°, dans 1 atmosphère d'azote, par la méthode de M. V. Meyer.

La densité calculée pour 2 volumes serait 7,67 ; pour 4 volumes, elle serait 3,84.

On a trouvé :

	I.	II.
P	0,0826	0,0716
H	745^{mm}	$757^{mm},5$
h	$11^{m},4$	$13^{mm},1$
$H-h$	733,6	$744^{mm},4$
t	13°,4	15°,5
$1+\alpha t$	1,049178	1,057
V	18^{cc}	$15^{cc},7$

Ce qui donne pour les densités de vapeur correspondantes :

$$D_1 = 3.85 \qquad D_2 = 3.78$$

Il faut donc qu'on ait :

$$\underbrace{2SeCl^4}_{4\ vol.} = \underbrace{Se^2Cl^2}_{2\ vol.} + \underbrace{3Cl^2}_{6\ vol.}.$$

ou :

$$\underbrace{SeCl^4}_{2\ vol.} = \underbrace{SeCl^2}_{2\ vol.} + \underbrace{Cl^2}_{2\ vol.}.$$

Mais comme je n'ai pas pu obtenir $SeCl^2$ par combinaison directe de Se^2Cl^2 et de $SeCl^4$, en tube scellé, et qu'il n'a pas été décrit, je pense que la première équation est la seule conforme aux faits.

D'ailleurs à 360° le corps Se^2Cl^2 distille sans décomposition, car les nombres les plus différents que j'ai trouvés pour sa densité de vapeur sont très voisins du nombre théorique que représente la densité de vapeur calculée pour Se^2Cl^2 correspondant à 2 volumes.

On a en effet trouvé :

	I.	II.
P	0,1056	0,0711
H	756^{mm}	755^{mm}
h	16^{mm},3	15^{mm},8
$H - h$	739,7	739,2
t	18°,6	18°,5
$1 + \alpha t$	1,069	1,069
V	11^{cc},6	7^{cc},4

Ce qui donne :

$$D_1 = 7.69 \qquad D_2 = 8.123.$$

La densité théorique est 7,95.

J'ai pris aussi la densité du corps liquide restant dans le tube scellé où j'avais mélangé les deux chlorures Se^2Cl^2 et $SeCl^4$; ce liquide est bien du sous-chlorure inaltéré, car sa densité est 7,71.

On a en effet trouvé, en opérant à la même température, et dans les mêmes conditions :

P	0,0568
H	759^{mm}
h	19,7
$H - h$	739^{mm},3
t	22°
$1 + \alpha t$	1,08074
V	6^{cc},00

Ce qui donne :

$$D = 7.71.$$

Remarque. — Le chlorure de sélénium $SeCl^4$ subit donc, à la température de 360°, la même décomposition en sous-chlorure et chlore libre qu'il subit lorsqu'on le mêle à un carbure liquide avec lequel il donne des chlorures.

J'ai présenté les résultats de ce travail dans les séances de la Société chimique du 12 mars et du 12 juillet 1889.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

N° 167. — Contribution à l'étude de la surchloruration du phénol; par M. Louis HUGOUNENQ.

Dans un mémoire précédent, j'ai décrit les dérivés substitués que fournit l'action ménagée du chlore sur l'anisol, à froid ou vers 60°. Si on opère à température plus élevée, en présence d'un agent de chloruration, on obtient un dérivé chloré du phénol déjà préparé par Benedikt et Langer (1).

Le premier de ces auteurs l'a obtenu en chlorant le pentachlorophénol, le second la pentachloraniline, en solution acétique dans les deux cas.

I. — A une température comprise entre 60 et 65°, le chlore en excès (2) transforme l'anisol, additionné de 4 0/0 de trichlorure d'antimoine, en un produit rouge orangé qui, après lavages à l'acide chlorhydrique et à l'eau, est cristallisé dans la ligroïne. On obtient ainsi des aiguilles de couleur blanc jaunâtre qui, par leur point de fusion 186° et l'analyse ont été identifiées avec le pentachlorophénol C^6Cl^5OH.

	Trouvé.	Calculé pour C^6Cl^5OH.
Cl...........................	66.43	66.60

Dans ces conditions, l'anisol est simplement chloré, puis saponifié.

II. — Il en est autrement si l'on se sert du pentachlorure d'antimoine et si l'on emploie une plus grande quantité de chlore. On verse dans 108 grammes (1 molécule) d'anisol 3 grammes de pentachlorure d'antimoine ; il y a décrépitation, puis coloration

(1) Benedickt et Schmidt, *Monatshefte*, t. **4**, p. 607. — Langer, *Liebig's Annalen*, t. **215**, p. 122.

(2) Produit par une charge de 2,500 grammes d'acide sulfurique, 1,320 grammes d'eau, 960 grammes de chlorure de sodium, 800 grammes de bioxyde de manganèse agissant sur 54 grammes d'anisol.

noire du mélange ; le liquide étant placé dans une cornue chauffée au bain d'huile à une température constante de 110°, on y fait passer, bulle à bulle, le chlore dégagé par 7kg,500 d'acide sulfurique additionnés de 3kg,960 d'eau, de 2kg,780 de chlorure de sodium et de 2kg,400 de bioxyde de manganèse.

Le produit brut de l'opération est un goudron épais qui, au contact de l'eau, se transforme en un produit poisseux, de couleur jaune et d'odeur suffocante. On le sépare d'une petite quantité d'huile, qui le souille, en l'étalant quelques jours sur des plaques poreuses; puis, quand il a pris la consistance solide, on le dissout dans un mélange d'alcool et de benzine, à l'ébullition. On obtient bientôt après de longues aiguilles prismatiques jaunes, que le chloroforme enlève et abandonne par évaporation lente en gros prismes jaunâtres qui, à la suite de cristallisations successives, peuvent être obtenus incolores.

« Ces prismes appartiennent au système quadratique, ils sont plus longs que larges et portent les faces d'un octaèdre surbaissé sur les faces latérales les plus longues, ce qui dissimule leur symétrie cristallographique. Ils sont formés en somme par le prisme primitif m surmonté de l'octaèdre $b^{1/2}$ provenant d'une modification sur les arêtes basiques.

« La mesure des angles a donné les résultats suivants :

	Mesurés.	Calculés.
$m : m$..................	90°	»
$m : b^{1/2}$..................	111°25′	»
$b^{1/2} : b^{1/2}$..................	150°	150°4′ (sur a)

« Le rapport des axes est $a : c = 1,000 : 0,2799$ (1). »

Ce corps fond à 107-108°; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans la benzine, très soluble dans le chloroforme.

	Trouvé.				Calculé pour C^6Cl^6O.
	I.	II.	III.	IV.	
C...........	»	»	23.43	23.83	23.92
H...........	»	»	0.20	0.14	»
Cl...........	70.51	70.62	»	»	70.76

La présence d'un atome d'hydrogène dans la molécule exigerait 0,33 0/0; l'étude du phénol hexachloré, plus encore que les résultats de l'analyse élémentaire, empêche d'admettre la présence de

(1) Je dois cette note à M. Morel, chef des travaux à la Faculté des sciences de Lyon.

l'hydrogène. Si on met le corps en présence de l'eau et qu'on porte à l'ébullition, après plusieurs minutes, le liquide ne donne avec l'azotate d'argent qu'un trouble à peine perceptible, il n'y a donc pas de décomposition par l'eau à 100°. La solution aqueuse et concentrée de potasse réagit sur le produit bien pulvérisé, elle le dissout au bout de quelques instants en le colorant en rouge; la réaction est accompagnée d'une élévation de température; on constate dans la liqueur alcaline la présence de l'acide hypochloreux. De plus, traitée par un excès d'acide, cette solution laisse précipiter un corps blanc qui, après cristallisation dans la ligroïne, fond à 186° et présente toutes les propriétés du pentachlorophénol.

La réaction a donc lieu suivant l'équation :

$$C^6Cl^6O + 2KOH = C^6Cl^5OK + ClOK + H^2O.$$

A l'ébullition la potasse aqueuse attaque plus rapidement le phénol hexachloré avec formation de pentachlorophénol. La réaction est totale et immédiate quand on fait tomber goutte à goutte une solution alcoolique de potasse sur le produit; si l'alcali est concentré, la masse décrépite. La solution alcoolique d'azotate d'argent précipite du chlorure après quelques minutes d'ébullition. En solution alcoolique et à l'ébullition, le zinc en poudre donne du chlorure de zinc et du pentachlorophénol ; mais il ne réagit pas même au delà de 110° sur le produit sec et fondu. Si on continue à chauffer et qu'on atteigne la température où le phénol hexachloré se décompose, vers 210°, la réaction est très violente, la masse déflagre et, malgré la présence de zinc en poudre, du chlore libre se dégage. Les produits de la réaction sont les mêmes que si la décomposition avait eu lieu sous l'influence de la chaleur seule.

Le chlorure d'acétyle dissout fort bien l'hexachlorophénol à froid : si après quelques minutes d'ébullition on verse dans l'eau, on obtient des cristaux jaunâtres qui, repris après dessiccation par le chloroforme, se présentent, par évaporation du dissolvant, sous forme de beaux prismes fusibles à 108°; le corps n'a pas subi d'altération.

On a essayé sur le phénol hexachloré l'action du chlorure d'aluminium : 8gr,5 de matière ont été dissous dans 50 grammes de benzine cristallisable, puis on a ajouté 1gr,5 de chlorure d'aluminium. A froid on n'observe aucune action; en chauffant légèrement on aperçoit sur les fragments de chlorure d'aluminium quelques points d'attaque ; vers 70° la masse, d'abord jaune, puis verte, devient noire et l'acide chlorhydrique se dégage.

On continue à chauffer au bain-marie à 70° pendant six heures, en ajoutant de temps en temps du chlorure d'aluminium quand le dégagement d'acide chlorhydrique se ralentit. Puis on verse la masse dans cinq fois son poids d'eau, on obtient un précipité brun rouge, qu'on lave et qu'on reprend par l'alcool. Par refroidissement, dépôt de prismes quadratiques fusibles à 106° : c'est de l'hexachlorophénol inaltéré; l'évaporation de l'alcool-mère donne lieu à un nouveau dépôt identique; en tout on en recueille 7 grammes sur 8gr,5 de produit employé.

On peut conclure de cette expérience que le chlorure d'aluminium n'attaque pas le phénol hexachloré en solution benzénique.

Le sodium fournit des résultats analogues. 5 grammes d'hexachlorophénol ont été dissous dans 50 grammes de benzine. On ajoute à la solution un fragment de sodium qui, à froid, garde son éclat métallique; à chaud, la surface du métal se colore en bleu indigo, mais l'attaque ne va pas plus loin, même après une demi-heure d'ébullition. Si au lieu d'opérer dans la benzine on emploie les xylènes commerciaux, on constate qu'à l'ébullition vers 136-140° le sodium devient bleu puis se couvre d'une couche noire; mais, par places, il apparaît avec son éclat métallique.

Dans les deux cas on récupère la presque totalité de l'hexachlorophénol inaltéré. Le composé C^6Cl^6O est donc d'une stabilité assez grande en présence de quelques réactifs. Il nous reste à étudier une réaction, de toutes la plus intéressante, celle qui se produit sous l'influence de la chaleur seule.

Benedikt et Langer avaient déjà signalé le dégagement du chlore dans cette réaction; cette étude complétée a fourni les résultats ci-dessous :

Dans un tube de verre mince chauffé au bain d'huile, on place 11 grammes d'hexachlorophénol : à 108° le produit fond en une huile jaune limpide, dont la couleur se fonce de plus en plus à mesure que la température s'élève. Vers 210° du chlore se dégage, on maintient la température vers 210-220° pendant sept heures en entraînant les produits gazeux par un courant d'acide carbonique sec.

Après quelques heures de chauffe, le produit, d'abord liquide, puis visqueux, se prend en une masse cristalline d'aiguilles jaunes rougeâtres, qu'on exprime entre des doubles de papier à filtrer; elles cèdent à un mélange bouillant d'alcool et de ben-

zine une première substance cristallisée, fusible à 220°, et qui a donné :

	Trouvé.	Calculé pour C^6Cl^6.
Cl	74.15	74.73

On a pu recueillir ainsi 0gr,50 de chlorure de Julin, soit 5 0/0 environ. Puis, se dépose un corps rouge, résineux, qui cristallise lentement en prismes quadratiques, c'est le composé C^6Cl^6O inaltéré (2 grammes).

La masse principale, 5 grammes, insoluble dans le mélange alcool-benzine, est à près insoluble également dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone; un peu plus soluble dans le toluène. Le mélange des xylènes bouillant la dissout et laisse déposer presque aussitôt de belles aiguilles nacrées, très légèrement jaunâtres, fusibles vers 323° dans un mélange d'azotate de soude et de potasse fondus.

Ce corps est identique avec le perchlorodioxydiphénylène obtenu une première fois par Merz et Weith (1) en décomposant par la chaleur le perchlorophénol C^6Cl^5OH.

	Trouvé.		Calculé
	I.	II.	pour $(C^6Cl^4O)^2$.
C	»	31.11	31.30
H	»	0.23	»
Cl	61.51	»	61.73

La formule C^6Cl^4O doit être doublée ou triplée: le mode de formation de ce corps, son point de fusion élevé, les produits de sa décomposition, semblent l'indiquer, mais il est difficile d'en fournir la preuve directe. Car, si on essaye de prendre sa densité de vapeur dans le mercure bouillant, il se volatilise à peine. Dans le soufre, vers 440°, il ne se volatilise qu'en petite quantité, et la masse restée au fond du tube de V. Meyer accuse, en noircissant, une décomposition profonde.

D'autre part, l'insolubilité presque complète à froid de ce composé dans tous les dissolvants ne permet pas d'appliquer la méthode cryoscopique de M. Raoult à la détermination de son poids moléculaire. Néanmoins nous admettons un multiple de la formule C^6Cl^4O représentée par les schémas

$$\begin{array}{c} C^6Cl^4\text{-}O \\ | \quad\; | \\ C^6Cl^4\text{-}O \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} \ulcorner C^6Cl^4 > O \\ O \;\; C^6Cl^4 > O. \\ \llcorner C^6Cl^4 \end{array}$$

(1) MERZ et WEITH, *D. ch. G.*, t. 5, p. 461.

La décomposition que subit le corps, sous l'influence de la chaleur et des agents chlorurants, ne s'explique qu'en adoptant l'une de ces hypothèses.

En effet, le perchlorodioxydiphénylène, additionné de son poids de pentachlorure d'antimoine, est chauffé à feu nu sur un fourneau à gaz dans un matras d'essayeur en verre vert où circule un courant de chlore. En présence de ce gaz, ce composé ne s'altère que très difficilement, même à température élevée vers 500°. Au bout de deux heures, en ayant soin de ramener vers le fond du matras les parties volatilisées, on laisse refroidir, on épuise par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique et, après dessiccation, on obtient un produit jaunâtre, d'où la benzine sépare un corps cristallisé en écailles jaunes brillantes, volatiles sans fusion, difficilement solubles dans l'alcool, solubles dans la potasse avec coloration violacée. La solution alcaline, abandonnée à elle-même, laisse déposer des aiguilles rouges; traitée par l'acide chlorhydrique, elle abandonne des lamelles cristallines.

L'addition d'aniline à la solution alcoolique produit une liqueur rouge, d'où se séparent presque immédiatement des lamelles bronzées à éclat métallique.

Ces réactions sont celles des quinones chlorées et, en particulier, du chloranile $C^6Cl^4O^2$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6Cl^4O^2$.
Cl	57.66	57.72

En résumé, après avoir fourni à basse température (60°) les anisols chlorés, l'action du chlore aidé des agents chlorurants ($SbCl^3$, $SbCl^5$) fournit avec l'anisol une série de composés, dont la formation peut être représentée par les équations suivantes. Avec le chlore seul

$$C^6H^5OCH^3 + 10Cl = C^6Cl^5O.CH^3 + 5HCl.$$

En s'aidant du trichlorure d'antimoine, on saponifie l'anisol et on tombe sur le phénol pentachloré :

$$C^6H^5OCH^3 + 6Cl = CCl^4 + 2HCl + C^6Cl^5OH.$$

Sous l'influence du pentachlorure d'antimoine, tout l'hydrogène disparaît et on obtient un oxychlorure de carbone C^6Cl^6O, formé suivant l'équation $C^6Cl^5OH + Cl^2 = C^6Cl^6O + HCl$.

Ce dérivé, chauffé à 210°, dégage du chlore et produit du perchlorodioxydiphénylène :

$$\begin{matrix} C^6Cl^5OCl \\ C^6Cl^5OCl \end{matrix} = Cl^4 + \begin{matrix} C^6Cl^4O \\ | \quad\quad | \\ C^6Cl^4O \end{matrix}.$$

Le perchlorodioxydiphénylène produit de la benzine hexachlorée, car, à haute température et en présence du chlore et d'un agent chlorurant, il se dédouble en chloranile et chlorure de Julin :

$$\begin{matrix} C^6Cl^4O \\ | \quad\quad | \\ C^6Cl^4O \end{matrix} + Cl^2 = C^6Cl^4O^2 + C^6Cl^6.$$

Enfin, certains corps tels que (PCl^5, $SbCl^5$) enlèvent l'oxygène au chloranile et le transforment en perchlorobenzine :

$$C^6Cl^4O^2 + 2SbCl^5 = 2SbOCl^3 + Cl^2 + C^6Cl^6.$$

Cette longue série de réactions est curieuse à plus d'un titre. C'est d'abord la formation, puis la destruction d'un double noyau aromatique, le perchlorodioxydiphénylène. De plus, on savait, par les recherches de Merz et Weith, de Ruoff et d'autres chimistes, que la surchloruration d'un grand nombre de dérivés benzéniques aboutit à un terme commun, la benzine hexachlorée. Mais on n'avait pas encore saisi la suite des réactions intermédiaires qui permettent de passer de ces corps aromatiques au chlorure de Julin. Dans le travail précédent ces termes intermédiaires ont été séparés, analysés on les a rattachés les uns aux autres par des relations simples qui éclairent la théorie de cet ordre de réactions. Car la formation du composé C^6Cl^6O n'est pas spéciale à l'anisol, elle n'a lieu qu'après la saponification. Benedickt l'a observée dans la chloruration du phénol; Langer a fait la même observation pour l'aniline. Ce corps a donc un rôle important dans les réactions chlorurantes, et peut-être aussi dans les formations des quinones chlorées.

Le corps C^6Cl^6O se place, en effet par ses propriétés, entre le phénol perchloré et le chloranile : l'action des alcalis le transforme en perchlorophénol, et d'autre part il fournit, en se décomposant, du chloranile avec lequel il a beaucoup d'analogie (1).

Benedickt, Schmidt et Langer ont admis la formule C^6Cl^5OCl, qui en fait un corps analogue au bromure de tribromophénol $C^6H^2Br^3OBr$.

Le composé C^6Cl^6O ne renferme pas d'hydrogène, comme le prouvent l'analyse et les réactions, en particulier le dégagement de chlore fourni par sa décomposition à 210°, la résistance qu'il oppose au chlorure d'aluminium, etc.

(1) Comme le chloranile, il fournit avec l'aniline en solution alcoolique une belle matière colorante rouge, qui teint la laine et dont je me réserve l'étude.

Ce composé ne peut être regardé comme un simple produit d'addition d'une acétone chlorée

CO
CCl CCl
CCl CCl
CCl²

à cause de sa transformation instantanée et totale en phénol perchloré C^6Cl^5OH, sous l'influence des alcalis et à basse température.

Cette réaction ne permet pas davantage d'adopter le schéma cidessous :

C
Cl²C CCl²
O
Cl²C CCl²
C

On est donc conduit à admettre la formule C^6Cl^5OCl, qui envisage ce corps comme un anhydride mixte de l'acide hypochloreux et du pentachlorophénol, analogue à l'acétate d'iode de M. Schutzenberger et aux chlorures ou bromures des phénols chlorés ou bromés.

(Laboratoire de chimie organique de la Faculté de médecine de Lyon.)

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur l'unité des poids atomiques; W. OSTWALD (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1721). — Réponse à une note récente de MM. L. Meyer et K. Seubert (*Ibid.*, p. 1392); poursuivant une polémique engagée depuis quelque temps, l'auteur plaide en faveur de la valeur O = 16 pour H = 1, tandis que ces contradicteurs préfèrent O = 15,96. L. B.

Sur la solubilité de l'oxygène dans l'eau; L. W. WINKLER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1764).—Cette note fait suite à celle que l'auteur a récemment publiée (*Ibid.*, t. **21**, p. 2843;

Bull., 3 série, t. 1). Elle est consacrée à la détermination de la solubilité de l'oxygène dans l'eau, entre 0 et 30°, au moyen de la méthode iodométrique précédemment décrite. On s'est attaché par des précautions minutieuses à éviter certaines causes d'erreur. Ainsi, les réactifs ont été employés plus concentrés que précédemment, ce qui réduit la quantité d'oxygène que ceux-ci peuvent tenir en dissolution. L'acide chlorhydrique, pour la même raison, avait été porté à l'ébullition dans un courant d'anhydride carbonique. On avait soin de tenir compte de la pression exercée par l'eau sur elle-même dans le vase où celle-ci s'était saturée d'air. On ajoutait donc à la hauteur barométrique B la demi-hauteur de l'eau dans le vase (soit *d* sa valeur réduite en mercure), en sorte que si A est la quantité d'oxygène trouvée par litre et C la valeur réduite à la surface de l'eau et à la seule pression B, on a :

$$C = A \frac{760 - f}{B + d - f}.$$

Nous renvoyons au mémoire original pour les détails expérimentaux et nous donnerons seulement ici les résultats.

Les auteurs font une distinction entre le coefficient de solubilité et celui d'absorption, cette distinction reposant sur le fait qu'on tient compte ou non de la tension de la vapeur d'eau ; pour ces deux définitions, on fait abstraction de la pression des couches liquides, autrement dit, on considère la solubilité superficielle.

Le *coefficient de solubilité* β' est, pour un gaz, le volume de celui-ci (réduit à 760^{mm}) qui se dissout dans l'unité de volume d'un liquide sous la pression 760 millimètres (y compris celle de la vapeur du liquide) ; le *coefficient d'absorption* β est le volume du gaz qui se dissout dans l'unité de volume du liquide, la pression exercée par le gaz *seul* étant 760 millimètres. On a donc :

$$\beta' = \beta \frac{760 - f}{760}.$$

Cela posé, les auteurs ont trouvé que β peut être représenté, de 0 à 30°, par l'expression

$$\beta = 0{,}0489 - 0{,}0013413\,t + 0{,}0000283\,t^2 - 0{,}00000029534\,t^3.$$

Ces résultats sont un peu plus élevés que ceux trouvés par Bunsen (par exemple, à 0°, 0,0489 au lieu de 0,04114). L. B.

Appareil mélangeur pour laboratoires ; J. TAFEL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1868). — Cet appareil se compose d'un flacon de cinq à six litres qu'on peut déposer dans une monture qu'une

manivelle anime d'un mouvement de rotation. Le flacon est couché horizontalement et tourne autour de son axe. Il est entouré d'une caisse en tôle dans laquelle on peut faire circuler un courant d'eau ou disposer un mélange réfrigérant; la manivelle est, bien entendu, extérieure à la caisse. Le col du flacon, maintenu hors du niveau du corps réfrigérant, reste ouvert; il sert au passage : 1° d'un thermomètre à tige coudée; 2° d'un tube coudé à entonnoir pour l'introduction des liquides ou des gaz; 3° d'un tube pour l'introduction des solides pulvérulents. Ce dernier tube a la forme d'un T; on verse la poudre par la branche verticale, elle rencontre dans la branche horizontale un tire-bouchon, auquel la manivelle imprime un mouvement rotatoire et qui force la matière à cheminer dans la direction du flacon. Nous renvoyons à la note originale pour les détails et la figure de cet appareil, qui est, d'après l'auteur, très commode pour mélanger des substances à température constante (par exemple pour les réductions par l'amalgame de sodium et l'acide acétique cristallisable). L. B.

Critiques au sujet d'un mémoire de M. J. WISLICENUS « sur l'arrangement dans l'espace des atomes constituant les molécules organiques »; A. MICHAEL (*Journ. prakt. Chem.*, t. **38**, p. 6-39).—Le mémoire visé se trouve (*Abh. d. k. sächs. Ges. d. Wiss.* 1887; *Bull.*, 3e série, t. **1**). Le travail de M. Michael ne nous semble guère, vu son étendue, sa nature et son mode de rédaction, susceptible d'être résumé dans ce *Bulletin*. L. B.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur les sulfites et les hyposulfites; A. SCHWICKER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1728). — Si l'acide sulfureux possède la formule de constitution asymétrique $HS.O^2.OH$, on doit prévoir deux variétés isomériques de tout dérivé monosubstitué, ou bisubstitué à deux radicaux différents. Par addition de soufre à ces deux sulfites, on devra de même obtenir deux hyposulfites isomériques. Pour vérifier expérimentalement ces faits, l'auteur a entrepris un travail préliminaire (*Math.-Naturwiss. Ber. aus Ungarn*, t. **6**, p. 151) qu'il complète aujourd'hui. Dans l'intervalle, M. Röhrig a publié (*Journ. prakt. Chem.*, t. **37**, p. 250) un travail très

étendu sur ce sujet en se réservant le droit de le poursuivre. L'auteur se bornera, dans le présent travail, à décrire quelques sels; les faits qu'il a observés sont du reste d'accord avec le travail de M. Röhrig.

Sulfites sodico-potassiques $KNaSO^3$. — *Variété* A. — On sature exactement une solution concentrée de bisulfite de potassium au moyen de carbonate de sodium. La liqueur évaporée, dans le vide sec, finit par déposer des cristaux durs, jaunâtres, répondant à la formule $KNaSO^3 + 2H^2O$.

Variété B. — En saturant de même le bisulfite de sodium par le carbonate de potassium, on obtient des petits cristaux jaunâtres, indistincts, répondant à la formule $KNaSO^3 + H^2O$.

Les deux sels précédents sont-ils des hydrates d'une seule et même espèce chimique ou bien de deux isomères? La question va pouvoir être tranchée par voie d'éthérification. Car si les métaux vont de préférence se substituer dans le groupe OH, les radicaux alcoyliques vont au contraire en groupe SH. Supposons que nos deux sels doubles soient isomères, et chauffons-les avec de l'iodure d'éthyle ; on devra avoir, si nos prévisions sont fondées, les deux réactions distinctes suivantes :

(A) $NaSO^2OK + C^2H^5I = C^2H^5SO^2OK + NaI,$

(B) $KSO^2ONa + C^2H^5I = C^2H^5SO^2ONa + KI.$

On a donc chauffé en tube scellé à 140° pendant quelques heures chacun des sulfites doubles avec de l'iodure d'éthyle ; évaporant à sec et reprenant le résidu par l'alcool chaud, on a extrait des combinaisons moléculaires des éthylsulfites alcalins avec les iodures alcalins (Bender, *Lieb. Ann. Ch.*, t. **148**, p. 98), qu'on purifie par recristallisation dans l'alcool.

En partant du sel A, on obtient ainsi le corps $4C^2H^5SO^3K,NaI$, cristallisé en aiguilles incolores, tandis que le sel B fournit inversement le corps $4C^2H^5SO^3Na,KI$ en cristaux brillants, incolores. On voit donc que la substitution du groupe éthyle se fait bien toujours au voisinage du soufre.

Sulfites acides sodico-potassiques. — On sait que, par saturation incomplète des bisulfites alcalins, on obtient des sels intermédiaires entre les sulfites neutres et les bisulfites ; ces sels sont de la formule $M^2SO^3.MHSO^3$, soit $3M^2O.H^2O.4SO^2$. L'auteur a cherché à obtenir des sels de même formule, mais renfermant deux alcalis différents.

Si l'on ajoute une demi-molécule de carbonate de potassium à une solution renfermant 1 molécule de bisulfite de sodium (ou

encore en traitant le bisulfite de sodium par le sulfite sodico-potassique A ou B), on obtient, après concentration des solutions et refroidissement, de beaux cristaux tabulaires répondant à la formule $Na^2SO^3.KHSO^3.4H^2O$. Ce sel est assez stable ; ses solutions sont acides, elles se combinent avec l'acétone, à la façon des bisulfites.

On peut encore obtenir ce sel en mélangeant des sulfites disodique et monopotassique, ou encore en traitant en solution chaude les sulfites doubles A ou B, par l'acide sulfureux, jusqu'à odeur persistante.

Si, d'autre part, on mélange les sels A ou B en solution concentrée avec une quantité équivalente de bisulfite de potassium, on obtient, par concentration dans le vide sec, des prismes transparents de composition $K^2SO^3NaHSO^3,3H^2O$.

On obtient de même un *sulfite acide ammoniaco-sodique* $Na^2SO^3,AzH^4.HSO^3.4H^2O$ en dirigeant un courant de gaz ammoniac dans une solution concentrée de bisulfite de sodium ; le sel se dépose bientôt en petits cristaux, qu'on peut obtenir en grandes tables par recristallisation. Ce sel est assez stable ; chauffé à 130°, il se décompose en laissant un résidu de Na^2SO^3. L'eau le dissou à raison de 48 parties de sel pour 100 d'eau à 15° ; les solutions sont acides. On obtient encore le même sel en saturant imparfaitement par le carbonate de sodium une solution de bisulfite d'ammonium.

Hyposulfites sodico-potassiques. — On fait réagir le soufre sur les sulfites doubles A ou B ; pour y réussir, le plus commode est de se servir du polysulfure d'ammonium en solution récente et concentrée. A la solution du sulfite, on ajoute le polysulfure jusqu'à coloration jaune persistante, on fait bouillir jusqu'à cessation d'odeur, on filtre et on concentre.

Si l'on part du sulfite A, on obtient au bout de quelques jours de beaux cristaux limpides, tabulaires, de l'hyposulfite double $KNaS^2O^3.2H^2O$, très soluble dans l'eau (214 p. dans 100 p. d'eau à 15°), fusible vers 57°, ayant pour densité 1,97.

Si l'on traite de même le sulfite double isomère B, on recueille, au bout d'un temps plus long, de petits cristaux tabulaires ayant exactement la même composition que les précédents, $KNaS^2O^3.2H^2O$. Ce sel se dissout à raison de 205 parties dans 100 parties d'eau, à 15° ; il fond vers 62° et a pour densité 1,93.

Les hyposulfites ainsi préparés en partant des sulfites A et B ne sont pas identiques, mais isomères à la façon des sels générateurs ; nous leurs conserverons les dénominations A et B. Appli-

quons-leur en effet la méthode de M. Bunte ; chauffons quelques heures au réfrigérant ascendant molécules égales de l'hyposulfite A en solution aqueuse et de bromure d'éthyle. Évaporant à sec, épuisant par l'alcool bouillant et faisant recristalliser à chaud dans l'alcool, on obtient des aiguilles soyeuses d'*éthylhyposulfite de potassium* $C^2H^5KS^2O^3$.

Si l'on traite de même l'hyposulfite double B, on recueille au contraire de longues aiguilles minces, efflorescentes, d'*éthylhyposulfite de sodium* $C^2H^5NaS^2O^3.H^2O$.

Ceci prouve que, si l'acide hyposulfureux est $HS.SO^2.OH$, l'hyposulfite A est $NaS.SO^2.OK$ et l'hyposulfite B, inversement, $KS.SO^2.ONa$.

Traités par l'iode, les hyposulfites A et B donnent tous les deux du tétrathionate potassique; ce fait résulte simplement de ce que le tétrathionate sodique engendré d'abord dans le cas du sel B fait la double décomposition avec l'iodure de potassium, ainsi que l'auteur s'en est assuré directement.

Si on ajoute une solution ammoniacale de nitrate d'argent à une solution de l'un des hyposulfites A ou B, on voit se déposer au bout de quelques instants des paillettes nacrées, très peu solubles dans l'eau, solubles dans un excès d'ammoniaque. Le sel s'obtient en écailles plus belles par évaporation à froid de la solution ammoniacale: c'est un *hyposulfite d'argent et de potassium ammoniacal* $KAgS^2O^3.AzH^3$. Ce sel est stable à froid; il perd de l'ammoniaque à 100° et s'altère plus profondément à une température plus élevée; sa solution aqueuse ne tarde pas à déposer du sulfure d'argent. Le même sel s'obtient plus simplement en traitant par l'azotate d'argent ammoniacal une solution d'hyposulfite de potassium.

Quant à l'hyposulfite de sodium pur, il ne dépose rien dans les mêmes conditions ; si l'on ajoute de l'alcool, on obtient un précipité floconneux blanc ayant sans doute pour formule $NaAgS^2O^3.AzH^3$.

Si l'on ajoute à une solution d'hyposulfite de sodium une solution d'azotate d'argent ammoniacal, et que la liqueur renferme en outre un sel de potassium, on voit apparaître aussitôt le précipité cristallin de $KAgS^2O^3.AzH^3$ précédemment décrit. Ainsi s'explique, par une réaction secondaire, la réaction identique des sels doubles A et B.

Lenz a décrit (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **40**, p. 94) un *hyposulfite de sodium et d'argent* $NaAgS^2O^3.H^2O$; ce sel se précipite en poudre cristalline grisâtre, peu stable, par l'addition progressive d'une solution d'azotate d'argent à une solution d'hyposulfite de sodium.

L'auteur a réussi à préparer ce sel en magnifiques tables monocliniques, incolores, transparentes et très réfringentes. Il suffit de mélanger en solution molécules égales de nitrate d'argent ammoniacal et d'hyposulfite de sodium, de filtrer la liqueur et de l'abandonner sous une cloche au voisinage d'acide sulfurique ; les cristaux se forment spontanément à la température ordinaire. Ce sel est assez stable à froid, très altérable par la chaleur ; ses propriétés ressemblent à celles du sel potassique ammoniacal.

Les faits qui viennent d'être exposés viennent donc à l'appui des formules asymétriques proposées pour les acides sulfureux et hyposulfureux ; ce dernier acide est bien un acide thiosulfurique.

L. B.

Action de la soude et de l'ammoniaque sur les sels mercureux (I); **C. BARFOED** [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **38**, p. 441-472]. — Voici les conclusions de ce mémoire :

Le précipité produit par la soude dans les sels mercureux n'est pas uniquement constitué, comme le pensait Guibourt, par un mélange de mercure et d'oxyde mercurique ; il renferme en outre une certaine quantité d'oxide mercureux, variable suivant les circonstances, et pouvant s'élever jusqu'à 81 0/0 du mélange.

Ce précipité, abandonné à l'air libre, à la température ordinaire, s'oxyde peu à peu, soit à la lumière, soit dans l'obscurité ; l'oxyde mercureux se convertit en oxyde mercurique. Dans une atmosphère limitée, le précipité conserve sa couleur foncée, parce que le mercure libre qu'il renferme ne peut pas s'évaporer et qu'il masque la couleur de l'oxyde mercurique. A l'air libre, au contraire, le précipité devient jaune, par suite de l'évaporation du mercure libre. L'oxydation de l'oxyde mercureux et l'évaporation du mercure libre sont lentes à la température ordinaire, plus rapides à 100°.

Le mercure liquide peut former avec une quantité suffisante d'oxyde mercurique un mélange pulvérulent ayant l'aspect du sable.

Dans tous ces mélanges, le mercure, bien que très finement divisé, n'est pas oxydé à la température ordinaire par l'oxygène atmosphérique.

La vapeur de mercure est absorbée par le chlorure d'or qu'elle réduit ; on peut utiliser cette réaction pour doser le mercure libre dans les précipités dont il est question. Cette réaction permet, en outre, de mettre en évidence en quelques instants la volatilité du

mercure à la température ordinaire, et même à la température de — 8°, ainsi que la volatilité du métal recouvert d'une couche d'eau.

La vapeur de mercure réduit également le nitrate d'argent et le chlorure de platine. AD. F.

Recherches sur les combinaisons ammonio-mercuriques; C. RAMMELSBERG [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **38**, p. 558-569]. —Le produit jaune pâle que l'on obtient par l'action du gaz ammoniac sur l'oxyde jaune de mercure à la température ordinaire doit être formulé $AzHg^2.OH + H^2O$. Cette combinaison ne perd d'ammoniaque ni dans l'air sec, ni par ébullition avec l'eau; les alcalis bouillants ne l'attaquent que très lentement. Par dessiccation à la température ordinaire, elle brunit un peu et perd H^2O : sa formule est alors $AzHg^2.OH$.

Le composé que l'on obtient en traitant l'oxyde mercurique par l'ammoniaque aqueuse, et qui est connu sous le nom de base de Millon, a pour composition $3(2HgO + AzH^3) + 2H^2O$ (et non, comme l'avait admis Millon, $2HgO + AzH^3 + H^2O$). Par dessiccation, cette base perd de l'eau, et devient $2HgO + AzH^3$.

Le *chlorure mercurammonique* $AzHg^2Cl + H^2O$ s'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique dilué sur la base de Millon, préparée par voie sèche ou par voie humide; il se déshydrate à 200°. Il forme avec le sel ammoniac deux combinaisons : l'une a pour formule $AzHg^2Cl + AzH^4Cl$; c'est le précipité blanc infusible; l'autre répond à la formule $AzHg^2Cl + 3AzH^4Cl$: c'est le précipité blanc fusible.

Le *sulfate mercurammonique* $(AzHg^2)^2SO^4 + 2H^2O$ se produit par ébullition de la base de Millon avec de l'acide sulfurique dilué; ce sel est d'un jaune clair; il devient gris à l'air.

Le *nitrate mercurammonique* $AzHg^2.AzO^3$ se prépare comme le sel précédent : c'est une poudre jaune qui paraît identique avec le produit de l'action du nitrate d'ammoniaque sur l'oxyde mercurique.

Le *carbonate* $(AzHg^2)^2CO^3 + 2H^2O$ est une poudre d'un blanc jaunâtre; on l'obtient en faisant bouillir la base de Millon avec du carbonate de sodium.

Le *phosphate*, préparé par ébullition de la base avec l'acide phosphorique, est une poudre jaune, renfermant après dessiccation au bain-marie $(AzHg^2)^2PO^4(AzHg^2.OH)^2 + 10H^2O$.

Le *bromate* $2(AzHg^2.BrO^3) + 3H^2O$ est un précipité jaune,

obtenu par addition d'ammoniaque à une solution de bromate mercurique.

Pour préparer l'*iodate*, on fait digérer l'oxyde mercurique avec une solution d'acide iodique et un peu d'acide nitrique; on obtient ainsi un sel blanc ayant pour formule HgI^2O^6 : cet iodate, chauffé avec de l'ammoniaque, passe au jaune, et renferme alors $AzHg^2.IO^3 + 2(AzH^4.IO^3)$.

L'acide periodique transforme l'oxyde mercurique en un periodate rouge, de la formule $Hg^5I^2O^{12}$; par digestion avec de l'ammoniaque, ce sel se convertit en un produit jaune, qui constitue le *periodate mercurammonique*

$$(AzHg^2.IO^4)^2(AzHg^2.OH)(AzH^4.OH) + 3H^2O.$$ AD. F.

Action du chlorure cuivreux sur le sulfure ferrico-potassique; reproduction de la chalcopyrite; R. SCHNEIDER [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **28**, p. 569-582]. — L'auteur a décrit en 1869 un sulfure ferrico-potassique de la formule $K^2S.Fe^2S^3$. Ce sel, traité par une solution ammoniacale diluée de chlorure cuivreux, prend peu à peu une couleur bronzée, et se convertit ainsi en sulfure cuprosoferrique $Cu^2S.Fe^2S^3$. Purifié par lavage à l'alcool et dessiccation dans le vide ou dans un courant de gaz carbonique à 100°, ce corps possède un vif éclat métallique ; sa couleur est intermédiaire entre celle de l'or et celle du laiton. Sa densité est 3, 6 à 15°. Chauffé dans le gaz carbonique, il perd 4 0/0 de soufre; chauffé au rouge sombre dans un courant d'hydrogène, il perd le quart de son soufre à l'état d'hydrogène sulfuré. L'acide chlorhydrique bouillant l'attaque profondément; l'acide nitrique d'une densité de 1,2 le dissout par une ébullition prolongée. La résistance plus considérable que présente aux acides la chalcopyrite naturelle est due vraisemblablement à sa densité plus élevée (4,3). Quant à la forme du produit artificiel, c'est une pseudomorphose du sulfure ferrico-potassique. AD. F.

Bases sulfurées du platine, renfermant divers radicaux alcooliques; C.-W. BLOMSTRAND [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **28**, p. 345-366 et 497-531]. — L'auteur s'est efforcé de démontrer, en préparant, en collaboration avec plusieurs de ses élèves, un grand nombre de sulfines complexes et de sels de ces sulfines, que la valence du soufre peut passer de deux à quatre, à la façon de celle de l'azote, trivalent dans les amines et pentavalent dans les sels d'ammoniums.

I. — *Combinaisons du platine et du sulfure d'éthyle*, par C. Blomstrand.

α-Chlorure de platoso-éthylsemidisulfine $Pt{<}{Cl \atop S(C^2H^5)^2S(C^2H^5)^2Cl}$. — On l'obtient en agitant une solution aqueuse de chloroplatinate de potassium avec 2 molécules de sulfure d'éthyle ; il se dépose en cristaux jaunes, fusibles à 81°.

β-Chlorure de platoso-éthylsemidisulfine $Pt{<}{S(C^2H^5)^2Cl \atop S(C^2H^5)^2Cl}$. — Lamelles verdâtres, fusibles à 106°, obtenues par l'action d'un excès de sulfure d'éthyle sur le chlorure α.

Bromure de platoso-éthylsulfine $Pt\left(S{\ll}{(C^2H^5)^2 \atop Br}\right)^2$. — Grands cristaux rougeâtres, fusibles à 118°, obtenus par double décomposition entre le sulfate correspondant (voy. plus loin) et le bromure de potassium.

Iodure de platoso-éthylsulfine $Pt[S(C^2H^5)^2I]^2$. — Même préparation que pour le bromure ; grands cristaux d'un rouge foncé, fusibles à 136°.

Chloroplatinite de platoso-éthylsulfine $Pt[S(C^2H^5)^2Cl]^2PtCl^2$. — Poudre jaune, insoluble dans l'alcool.

Chlorure de platoso-éthylméthylsulfine $Pt{<}{S(C^2H^5)^2Cl \atop S(CH^3)^2Cl}$. — On le prépare au moyen du chlorure α décrit plus haut et du sulfure de méthyle : il fond à très basse température.

Chlorure de platoso-éthylpropylsulfine

$$Pt[S(C^2H^5)^2Cl][S(C^3H^7)^2Cl].$$

Sirop difficilement cristallisable.

Iodure de platoso-éthylpropylsulfine $Pt[S(C^2H^5)^2I][S(C^3H^7)^2I]$. — Petits cristaux brillants, d'un rouge aurore.

Nitrite de platoso-éthylsulfine $Pt[S(C^2H^5)^2AzO^2]^2$. — Grands cristaux blancs, rhombiques, obtenus par double décomposition au moyen du sulfate de platoso-éthylsulfine et du nitrite de potassium.

Sulfate de platoso-éthylsulfine $Pt[S(C^2H^5)^2]^2SO^4 + 7H^2O$. — Cristaux brillants, très solubles, préparés par l'action du sulfate d'argent sur le chlorure β décrit plus haut.

Phosphate de platoso-éthylsulfine $\{Pt[S(C^2H^5)^2]^2\}^3(PO^4)^2 + 4H^2O$. — Masse sirupeuse très épaisse, jaunâtre, incristallisable.

Chlorure de platino-éthylsulfine $PtCl^2[S(C^2H^5)^2Cl]^2$. — Petites lamelles tricliniques, fusibles avec décomposition à 175°.

Bromure de platino-éthylsulfine $PtBr^2[S(C^2H^5)^2Br]^2$. — Cristaux rougeâtres clinorhombiques.

Bromochlorure $PtBr^2[S(C^2H^5)^2Cl]^2$. — Cristaux rougeâtres obtenus par l'action du brome sur le chlorure.

Iodure $PtI^2[S(C^2H^5)^2I]^2$. — Prismes d'un rouge foncé, fusibles à 104°.

II. — *Combinaisons du platine et du sulfure de méthyle,* par C. Enebuske.

α-Chlorure de platosométhylsulfine $Pt[S(CH^3)^2Cl]^2$. — Il cristallise dans le chloroforme en prismes clinorhombiques, fusibles à 159°.

β-Chlorure $Pt[S(CH^3)^2Cl]^2$. — Lamelles quadratiques jaunes, fusibles à 159°.

Bromure $Pt[S(CH^3)^2Br]^2$. — Cristaux clinorhombiques jaunes.

Iodure $Pt[S(CH^3)^2I]^2$. — Cristaux d'un rouge rubis, qui commencent à se décomposer à 172°.

Sulfate $Pt[S(CH^3)^2]^2SO^4 + 2H^2O$. — Cristaux jaunâtres, très solubles dans l'eau, et fusibles à 91°.

Nitrate $Pt[S(CH^3)^2AzO^3]^2$. — Aiguilles brunâtres, fusibles à 156°.

Nitrite $Pt[S(CH^3)^2AzO^2]^2$. — Petites lamelles blanches.

Chromate $Pt[S(CH^3)^2]^2CrO^4$. — Précipité rouge brun, peu soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, obtenu au moyen du sulfate correspondant et du chromate de potassium.

Chlorure de platinométhylsulfine $PtCl^2[S(CH^3)^2Cl]^2$. — On l'obtient par l'action du chlore sur la solution chloroformique du chlorure de platosométhylsulfine. Poudre cristalline jaune, se décomposant sans fondre à 218°.

Bromochlorure $PtBr^2[S(CH^3)^2Cl]^2$. — Cristaux orangés.

Bromure $PtBr^2[S(CH^3)^2Br]^2$. — Cristaux clinorhombiques rouge brun.

Iodochlorure $PtI^2[S(CH^3)^2Cl]^2$. — Poudre cristalline brillante d'un vert noirâtre.

Iodobromure $PtI^2[S(CH^3)^2Br]^2$. — Il est semblable au précédent.

Iodure $PtI^2[S(CH^3)^2I]^2$. — Poudre cristalline brillante, presque noire.

III. — *Combinaisons du platine et des sulfures de propyle et d'isopropyle,* par C. Rudelius.

α-Chlorure de platosopropylsulfine $Pt{<}^{Cl}_{S(C^3H^7)^2.S(C^3H^7)^2Cl}$ — C'est le produit de l'action du sulfure de propyle (2 mol.) sur une

solution de chloroplatinite de potassium. Cristaux tricliniques fusibles à 46°.

β-*Chlorure* $Pt<^{S(C^3H^7)^2Cl}_{S(C^3H^7)^2Cl}$. — Cristaux clinorhombiques, fusibles à 86°, obtenus par l'action du sulfure de propyle sur le chlorure α.

Iodure de platoso-éthylpropylsulfine $Pt[S(C^2H^5)^2I][S(C^3H^7)^2I]$. — Cristaux prismatiques rouges, fusibles à 115°.

Iodure de platosopropylisopropylsulfine $Pt[S(C^3H^7)^2I][S(C^3H^7)^2I]$. — Longs cristaux prismatiques, fusibles à 131°.

Iodure de platoso-éthyl-isopropylsulfine $Pt[S(C^2H^5)^2I][S(C^3H^7)^2I]$. — Petits cristaux courts et épais.

Chloroplatinite de platosopropylsulfine $Pt[S(C^3H^7)^2]^4Cl^2.PtCl^2$. — Lamelles rhombiques, d'un jaune clair, très solubles dans la plupart des liquides neutres, fusibles à 63°.

Oxychlorure $Pt<^{Cl}_{S(C^3H^7)^2.S(C^3H^7)^2OH}$. — Préparé par l'action de la potasse alcoolique sur le chlorure α, il forme une masse confusément cristalline.

α-*Iodochlorure* $Pt<^{Cl}_{S(C^3H^7)^2S(C^3H^7)^2I}$. — Longs cristaux prismatiques, très solubles dans le chloroforme.

Bromure $Pt[S(C^3H^7)^2Br]^2$. — Longs cristaux rhombiques, brunâtres, fusibles à 105°.

Iodure $Pt[S(C^3H^7)^2I]^2$. — Longs prismes rouges, orthorhombiques, fusibles à 133°.

α-*Nitrite* $Pt[S(C^3H^7)^2AzO^2]^2$. — Petits prismes blancs, rhombiques, fusibles avec décomposition à 210°, solubles dans le chloroforme, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

β-*Nitrite* $Pt[S(C^3H^7)^2AzO^2]^2$. — Grandes lamelles blanches, fusibles à 195°, solubles dans l'alcool et dans le chloroforme.

α-*Nitrate* $Pt[S(C^3H^7)^2AzO^3]^2$. — Cristaux fusibles vers 70°, presque insolubles dans l'eau.

α-*Nitrate basique* $Pt<^{OH}_{S(C^3H^7)^2S(C^3H^7)^2AzO^3}$. — Cristaux d'un blanc jaunâtre, fusibles à 145° : il prend naissance par l'action prolongée de l'eau sur le précédent, à la température du bain-marie. Les eaux-mères d'où il s'est déposé fournissent par évaporation un sel oléagineux, soluble dans le chloroforme, insoluble dans l'éther, et ayant pour formule $Pt(OH)^2[S(C^3H^7)^2AzO^3]^2$.

β-*Nitrate* $Pt[S(C^3H^7)^2AzO^3]^2$. — Sirop brunâtre incristallisable.

Sulfate $Pt[S(C^3H^7)^2]^2SO^4$. — Prismes jaune clair, très solubles.

Chromate $Pt[S(C^3H^7)^2]^2CrO^4$. — Cristaux prismatiques rouges, solubles dans le chloroforme.

Oxalate $Pt[S(C^3H^7)^2]^2C^2O^4$. — Précipité cristallin, soluble dans l'alcool et dans le chloroforme.

Sulfocyanate $Pt[S(C^3H^7)^2SCAz]^2$. — Cristaux indistincts, jaunes, peu solubles.

Chloroplatinite $Pt[S(C^3H^7)^2Cl]^2PtCl^2$. — Lamelles brillantes, d'aspect quadratique, solubles dans le chloroforme, insolubles dans l'alcool, fusibles à 185°.

Iodoplatinite $Pt[S(C^3H^7)^2I]^2PtI^2$. — Cristaux prismatiques d'un rouge foncé, fusibles à 161°.

Chloromercurate $Pt[S(C^3H^7)^2Cl]^2HgCl^2$. — Cristaux rhombiques d'un jaune clair, fusibles à 82°.

Chlorure de platinopropylsulfine $PtCl^2[S(C^3H^7)^2Cl]^2$. — Longs prismes jaunes clinorhombiques, fusibles à 139°.

Bromure $PtBr^2[S(C^3H^7)^2Br]^2$.— Longs prismes clinorhombiques d'un rouge foncé, fusibles à 141°.

Bromochlorure $PtBr^2[S(C^3H^7)^2Cl]^2$. — Cristaux prismatiques rougeâtres, fusibles à 129°. Ce composé présente les mêmes propriétés que le chlorobromure $PtCl^2[S(C^3H^7)^2Br]^2$ avec lequel il est peut-être identique.

Chlorure de platoso-isopropylsulfine $Pt[S(C^3H^7)^2Cl]^2$. — Longs cristaux jaunes, asymétriques, fusibles à 163°.

Bromure $Pt[S(C^3H^7)^2Br]^2$. — Cristaux jaunâtres, clinorhombiques, fusibles à 174°.

Iodure $Pt[S(C^3H^7)^2I]^2$. — Petits cristaux rouges, fusibles à 176°.

Sulfocyanate $Pt[S(C^3H^7)^2SCAz]^2$. — Cristaux d'aspect asymétrique, fusibles à 102°.

Nitrite $Pt[S(C^3H^7)^2AzO^2]^2$. — Prismes asymétriques, se décomposant sans fondre à 210°.

Iodure de platino-isopropylsulfine $PtI^2[S(C^3H^7)^2I]^2$. — Cristaux d'un rouge foncé, à reflet dichroïque violet, fusibles à 139°.

IV. — *Combinaisons du platine et des sulfures de butyle, d'isobutyle et de benzyle*, par H. Löndahl.

α-Chlorure de platosobutylsulfine $Pt{<}^{Cl}_{S(C^4H^9)^2.S(C^4H^9)^2Cl}$. — Grands cristaux orangés, asymétriques, fusibles à 40°.

β-Chlorure $Pt{<}^{S(C^4H^9)^2Cl}_{S(C^4H^9)^2Cl}$. — Lamelles asymétriques, d'un jaune verdâtre, fusibles à 77°.

Chloroplatinite de disulfine $Pt[S(C^4H^9)^2]^4Cl^2.PtCl^2$. — Corps extrêmement soluble, et fusible à 17-20°.

Bromure $Pt[S(C^4H^9)^2Br]^2$. — Lamelles rhombiques, brunâtres, fusibles à 65°.

Iodure $Pt[S(C^4H^9)^2I]^2$. — Lamelles rhombiques d'un rouge foncé, fusibles à 67°.

Nitrite $Pt[S(C^4H^9)^2AzO^2]^2$. — Cristaux rhombiques incolores, fusibles à 193°.

α-*Nitrate* $Pt[S(C^4H^9)^2AzO^3]^2$. — Sirop incristallisable.

Chlorure de platinobutylsulfine $PtCl^2[S(C^4H^9)^2Cl]^2$. — Petits cristaux jaunes.

α-*Chlorure de platoso-isobutylsulfine* $Pt[S(C^4H^9)^2Cl]^2$. — Fines lamelles rhombiques, fusibles à 83°.

β-*Chlorure* $Pt[S(C^4H^9)^2Cl]^2$. — Lamelles clinorhombiques d'un jaune verdâtre, fusibles à 139°.

Bromure $Pt[S(C^4H^9)^2Br]^2$. — Lamelles hexagonales, fusibles à 143-144°.

Iodure $Pt[S(C^4H^9)^2I]^2$. — Lamelles hexagonales rouges, fusibles à 187°.

α-*Nitrite* $Pt[S(C^4H^9)^2AzO^2]^2$. — Petites lamelles d'aspect orthorhombique, fusibles avec décomposition à 183°.

β-*Nitrite* $Pt[S(C^4H^9)AzO^2]^2$. — Lamelles orthorhombiques incolores, fusibles avec décomposition à 195°.

α-*Chloronitrate* $Pt[S(C^4H^9)^2]^2Cl.AzO^3$. — Petites lamelles quadrangulaires, obliques, solubles dans le chloroforme et dans l'éther.

β-*Nitrate* $Pt[S(C^4H^9)^2AzO^3]^2$. — Prismes incolores, rhombiques, solubles dans l'alcool et dans le chloroforme.

Sulfate $Pt[S(C^4H^9)^2]^2SO^4$. — Petits prismes incolores, solubles dans le chloroforme.

Chromate $Pt[S(C^4H^9)^2]^2CrO^4$. — Prismes rouges, fusibles à 154°.

Chlorure de platino-isobutylsulfine $PtCl^2[S(C^4H^9)^2Cl]^2$. — Lamelles clinorhombiques jaunes, à six pans, fusibles à 162°.

Bromure $PtBr^2[S(C^4H^9)^2Br]^2$. — Prismes ou lamelles clinorhombiques, d'un rouge rubis, fusibles à 184°.

Bromochlorure $PtBr^2[S(C^4H^9)^2Cl]^2$. — Prismes clinorhombiques rougeâtres, fusibles à 170°.

Chlorobromure $PtCl^2[S(C^4H^9)^2Br]^2$. — Prismes clinorhombiques, fusibles à 164°.

Periodure $PtI^2[S(C^4H^9)^2I]^2I^2$. — Grands prismes presque noirs.

Periodochlorure $PtI^2[S(C^4H^9)^2Cl]^2I^2$. — Grands prismes foncés.

Iodochlorure de diplatine-isobutylsulfine $\begin{matrix} IPt[S(C^4H^9)^2Cl]^2 \\ | \\ IPt[S(C^4H^9)^2Cl]^2 \end{matrix}$. — Grandes lamelles hexagonales rougeâtres, obtenues dans l'action de l'iode sur le chlorure.

Chlorure de platosobenzylsulfine $Pt[S(C^7H^7)^2Cl]^2$. — Cristaux d'un jaune verdâtre, fusibles à 159°.

Bromure $Pt[S(C^7H^7)^2Br]^2$. — Cristaux fusibles à 139°.

Iodure $Pt[S(C^7H^7)^2I]^2$. — Prismes obliques rouges, fusibles à 129°.

Nitrate basique $Pt[S(C^7H^7)^2]^2OH.AzO^3$. — Sirop incristallisable.

Nitrite $Pt[S(C^7H^7)^2AzO^2]^2$. — Cristaux fusibles à 126°.

Chlorure de platinobenzylsulfine $PtCl^2[S(C^7H^7)^2Cl]^2$. — Prismes jaunes, fusibles avec décomposition à 172°.

V. — *Action du sulfure d'amyle et remarques générales sur le mode de formation des bases sulfurées du platine*, par C. BLOMSTRAND.

Le sulfure d'amyle réagit sur le chloroplatinite de potassium pour donner des cristaux rouges constituant le *chlorure*

$$Pt\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown S(C^5H^{11})^2S(C^5H^{11})^2Cl \end{matrix}$$

L'*iodure* $Pt[S(C^5H^{11})^2I]^2$ forme des cristaux rouges, solubles dans le chloroforme.

L'α-chlorure de platoso-éthylsulfine réagit sur le sulfure d'amyle pour donner de l'amylmercaptide platineux $Pt(S.C^5H^{11})^2$, en croûtes cristallines jaunes ; il se produit en même temps du sulfure d'éthyle et de l'acide chlorhydrique.

L'auteur termine ce long mémoire en faisant observer que la formation des iodures de sulfines, par l'action des iodures alcooliques sur les mercaptides, est comparable en tout point à la formation des iodures d'ammoniums organiques. AD. F.

Combinaisons diamine-métalliques ; S.-M. JÖRGENSEN [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 39, p. 1-27]. — L'auteur a préparé un certain nombre de composés ammonio-métalliques du cobalt et du platine, dans lesquels l'ammoniaque est remplacée par l'éthylène-diamine.

Chlorure de platosemidiéthylènediamine $C^2H^4(AzH^2)^2.PtCl^2$. — Ce sel (auquel l'auteur donne une formule de constitution de grandeur moléculaire double de celle que nous indiquons), s'obtient

en dissolvant 10 grammes de chlorure platineux dans 100 centimètres cubes d'eau, et en y ajoutant une solution de 3 grammes d'hydrate d'éthylènediamine dans 25 centimètres cubes d'eau : il se dépose sous la forme d'un précipité jaune, formé d'aiguilles microscopiques ; après cristallisation dans l'acide chlorhydrique dilué, il se présente en grandes aiguilles d'un jaune foncé, insolubles dans l'alcool bouillant.

Chlorure de platodiéthylènediamine $(C^2H^4)^2(AzH^2)^4PtCl^2$. — On l'obtient en chauffant le sel précédent avec une solution aqueuse d'éthylène-diamine jusqu'à dissolution complète ; on concentre, et on précipite par l'alcool. Petites aiguilles blanches, qui peuvent être chauffées à 200° sans s'altérer.

Chloroplatinite de platodiéthylène-diamine

$$Pt[C^2H^4(AzH^2)^2Cl]^2.PtCl^2.$$

On dissout le chlorure précédent dans de l'acide chlorhydrique étendu et chaud, on ajoute du chlorure platineux, et on laisse refroidir lentement. Grandes aiguilles violettes, présentant un fort dichroïsme (gris clair et violet foncé).

Chlorure de platoéthylènediamine-amine

$$Pt[C^2H^4(AzH^2)^2Cl][(AzH^3)^2Cl].$$

On peut le préparer en chauffant le chlorure de platosemidiéthylènediamine avec de l'ammoniaque diluée, ou le chlorure de platosemidiamine avec de l'éthylènediamine. Ce sel forme de grandes aiguilles blanches et soyeuses, très solubles dans l'eau.

Chlorure éthylènediaminelutéocobaltique

$$(Co^2.6C^2H^4.Az^2H^4)Cl^6.2H^2O.$$

On chauffe au bain-marie un mélange de 5 grammes de chlorure chloropurpuréocobaltique, 40 centimètres cubes d'eau et 5-8 grammes d'hydrate d'éthylènediamine jusqu'à ce que la liqueur donne par l'alcool un précipité d'un jaune clair : on précipite alors, après refroidissement, par 250 centimètres cubes d'alcool absolu. On obtient ainsi de petites aiguilles très solubles dans l'eau, répondant à la formule ci-dessus. Ce sel perd dans l'air sec son eau de cristallisation. Sa solution aqueuse présente les réactions suivantes : acide nitrique, rien ; acide chlorhydrique, rien ; acide bromhydrique, précipité cristallin couleur chamois ; iodure de potassium en solution saline, précipité cristallin chamois ; iodure ioduré de potassium, précipité volumineux gris brun ; chlorure mercurique, précipité cristallin chamois ; chloroplatinite de sodium, précipité cristallin jaune clair ; chloroplatinate de

potassium, précipité cristallin chamois; chlorure d'or, précipité cristallin jaune d'or; ferrocyanure de potassium, précipité cristallin chamois; ferricyanure de potassium, précipité cristallin jaune brun; phosphite, pyrophosphate, sulfate, hyposulfite de sodium, rien.

En traitant la solution aqueuse de ce sel par l'oxyde d'argent, on obtient une liqueur orangée très alcaline, attirant l'acide carbonique de l'air, et qui renferme sans doute l'hydrate éthylènediaminelutéocobaltique.

Le *chloroplatinate éthylènediaminelutéocobaltique*

$$(Co^2.6C^2H^4Az^2H^4)Cl^6.3PtCl^4.12H^2O$$

est un précipité cristallin, formé de lamelles rectangulaires, presque insolubles dans l'eau froide.

Le *chloroplatinite* $(Co^2.6C^2H^4Az^2H^4)Cl^6,3PtCl^2$ cristallise dans l'acide chlorhydrique dilué, bouillant, en grandes lames rhomboïdales brillantes, d'un rouge brun.

Le *nitrate* $(Co^2.6C^2H^4Az^2H^4)6AzO^3$ cristallise en grandes lamelles rectangulaires d'un jaune cuir.

Sels dichloropraséocobaltiques de l'éthylènediamine. — *Chlorure dichlorodiéthylènediaminecobaltique* $Cl^4[Co^2.4C^2H^4Az^2H^4]Cl^2$. — On dissout 20 grammes de chlorure de cobalt dans 50 centimètres cubes d'eau, on y ajoute 15 centimètres cubes d'hydrate d'éthylènediamine préalablement dissous dans 10 grammes d'eau, et on chauffe le tout au bain-marie pendant plusieurs heures, en faisant passer un courant d'air dans le liquide. La liqueur brun foncé est alors additionnée de 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, qui y produit un précipité gris violacé; on continue à chauffer le tout pendant une heure environ, jusqu'à dissolution complète en un liquide bleu foncé. On laisse alors refroidir et on abandonne du jour au lendemain. On obtient ainsi des lamelles rhombiques d'un vert foncé qu'on purifie par des lavages à l'acide chlorhydrique, puis à l'alcool absolu.

En solution aqueuse à 5 0/0 ce sel présente les réactions suivantes : acides chlorhydrique, bromhydrique, nitrique, concentrés, précipités cristallins vert foncé; acide sulfurique, rien; acide hydrofluosilicique, rien; chlorure platinique, précipité cristallin vert clair; chloroplatinite de potassium, précipité cristallin vert foncé; chlorure d'or, précipité cristallin vert serin; chlorure mercurique, précipité cristallin vert malachite; ferrocyanure de potassium, coloration rouge sang, sans précipité; ferricyanure de potassium, précipité cristallin vert; hyposulfite de sodium, préci-

pité cristallin vert ; dichromate de potassium, précipité cristallin jaune verdâtre ; iodure ioduré de potassium, précipité brun confusément cristallin ; chromate de potassium, oxalate d'ammonium, phosphate et pyrophosphate de sodium, rien ; soude et ammoniaque, coloration rouge violacé.

Traitée par l'oxyde d'argent, la solution de ce chlorure perd tout son chlore et donne une liqueur rouge cramoisi, très alcaline, et attirant l'acide carbonique de l'air, qui renferme vraisemblablement un hydrate roséocobaltique.

Le *chloromercurate dichlorodiéthylènediamine-cobaltique*

$$Cl^4(Co^2.4C^2H^4Az^2H^4)(HgCl^2)^3$$

se dépose de sa solution dans l'acide chlorhydrique dilué bouillant en assez gros cristaux d'un vert foncé.

Le *chloroplatinate* $Cl^4(Co^2.4C^2H^4Az^2H^4)PtCl^6$ forme des lamelles microscopiques d'un vert clair.

Le *nitrate* $Cl^4(Co^2.4C^2H^4Az^2H^4)2AzO^3$ se présente en petites lamelles rhombiques, microscopiques, d'un vert émeraude.

Le *chlorhydrate* $Cl^4(Co^2.4C^2H^4Az^2H^4)H^2Cl^4 + 4H^2O$ cristallise en belles lamelles rhomboïdales, vert pré ; à 100°, il perd de l'eau et de l'acide chlorhydrique et se convertit en chlorure.

Chlorhydrate dichlorotétrapyridine-rhodique

$$Cl^4(Rh^2.4Pyr)Cl^2.2HCl.4H^2O.$$

Il se produit dans des conditions analogues à celles de la formation du sel cobaltique précédent. Il cristallise en aiguilles d'un jaune clair, qui se décomposent par l'eau en perdant de l'acide chlorhydrique. AD. F.

CHIMIE ORGANIQUE.

Combinaisons diazoïques et azoïques de la série grasse (III). **Combinaisons triazoïques ; Th. CURTIUS** et **J. LANG** (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. **38**, p. 531-558). — *Acide triazo-acétique* $(CHAz^2.CO^2H)^3$. — Cet acide se produit, comme l'a indiqué précisément l'un des auteurs (*Bull.*, t. **48**, p. 642), lorsqu'on traite l'éther diazo-acétique par les alcalis en solution aqueuse concentrée et chaude. Pour le préparer, on dissout 80 grammes de soude dans 120 grammes d'eau, on chauffe

cette solution au bain-marie, et on y ajoute peu à peu et en agitant 50 grammes d'éther diazo-acétique: cet éther s'attaque d'abord lentement, puis il se fait tout à coup une violente réaction, et il se dépose une masse jaunâtre demi-solide, en même temps qu'il se dégage un peu d'azote et d'ammoniaque. On laisse refroidir, on ajoute de l'alcool à 95 0/0 et on agite le tout: la substance déposée prend peu à peu une structure cristalline : on lave plusieurs fois à l'alcool et à l'éther, et on obtient facilement de petites aiguilles d'un jaune clair, constituant le sel de sodium du nouvel acide.

Pour isoler l'acide, on dissout le sel sodique (100 gr.) dans l'eau (450 gr.) et on le décompose par l'acide sulfurique (200 gr.); puis on abandonne le tout pendant 12 heures. L'acide se dépose en lamelles brillantes d'un jaune orangé foncé, renfermant

$$(CHAz^2.CO^2H)^3 + 3H^2O.$$

Ce corps est très soluble dans l'alcool froid, dans l'acétone, insoluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, soluble avec décomposition partielle dans l'eau bouillante et dans l'acide acétique chaud; il fond à 152° et se détruit à 155° avec dégagement d'acide carbonique; chauffé sur la lame de platine, il détone en dégageant de l'acide cyanhydrique. On peut l'obtenir cristallisé avec 2 molécules d'eau, par refroidissement lent de sa solution dans l'eau chaude; ses propriétés sont les mêmes que précédemment.

Le *sel de potassium* cristallise en prismes orangés ou en aiguilles d'un jaune citron, insolubles dans l'alcool, assez solubles dans l'eau chaude; l'eau à 300° ne l'altère pas. Il répond à la formule $(CHAz^2.CO^2K)^3$.

Le *sel de sodium* $(CHAz^2.CO^2Na)^3$ forme des aiguilles jaune clair; il est moins soluble que le précédent; l'eau bouillante ne l'altère pas.

Le *sel d'ammonium* $(CHAz^2.CO^2AzH^4)^3$ se présente en longues aiguilles orangées, fusibles à 222°, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le *sel d'argent* $(CHAz^2.CO^2Ag)^3$ cristallise en aiguilles jaunes, insolubles dans l'eau.

Le *sel de cuivre* est un précipité peu soluble, d'un vert foncé; ceux de *plomb* et de *manganèse* sont cristallins ; celui de *bismuth* est d'un jaune verdâtre ; le sel de *baryum* est tout à fait insoluble dans l'eau.

Les éthers peuvent être préparés par l'action des iodures alcooliques sur le sel d'argent en présence de benzine. L'*éther éthylique*

$(CHAz^2.CO^2C^2H^5)^3$ forme de grands prismes clinorhombiques, d'un rouge aurore, fusibles à 110° sans altération ; il distille en se décomposant à 270°.

L'*éther méthylique* $(CHAz^2.CO^2CH^3)^3$ cristallise en petites lamelles peu solubles dans l'éther ; il fond à 167-168° et se détruit par la distillation.

L'*éther propylique* se présente en aiguilles volatiles avec la vapeur d'eau.

L'*amide* $(CHAz^2.COAzH^2)^3$ peut être préparée par l'action de l'ammoniaque sur l'éther triazo-acétique : elle forme alors une poudre cristalline d'un jaune clair. On peut aussi l'obtenir par l'action de l'ammoniaque aqueuse concentrée sur l'éther diazo-acétique, à la température du bain-marie : elle se présente alors en belles lamelles insolubles dans l'eau et dans les acides dilués, infusibles à 300°.

Tri-azimido-acétamide $C^3HAz^4(AzH)^2(COAzH^2)^3$. — Ce corps, décrit dans un mémoire antérieur (*Bull.*, t. **45**, p. 901) sous le nom de *pseudo-diazo-acétamide*, détone à 132-133° avec dégagement d'acide cyanhydrique; il se décompose par ébullition avec les acides avec formation de gaz carbonique et d'hydrazine ; il fonctionne comme acide bibasique.

Le *sel ammoniacal* $C^3HAz^4(Az.AzH^4)^2(CO.AzH^2)^3$ forme de longues aiguilles d'un jaune citron, fusibles avec décomposition à 155°, peu solubles dans l'eau froide. Le *sel d'argent*

$$C^3HAz^4(AzAg)^2(COAzH^2)^3 + 1,5H^2O$$

est un volumineux précipité, couleur jaune d'œuf, qui se réduit par ébullition avec l'eau. Le *sel mercureux* est une poudre cristalline jaune verdâtre ; le *sel de cuivre* est un précipité rouge brun ; le *sel de plomb*, un précipité jaune clair.

L'acide triazo-acétique, maintenu longtemps à 60°, perd peu à peu de l'acide carbonique ; cette décomposition est plus rapide à 100° ; il reste pour résidu une substance blanche, qui cristallise par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'éther en longs prismes incolores, ayant pour formule $C^3H^6Az^6$. Ce corps, appelé par les auteurs *triméthinetriazimide*, fond à 78° ; il peut être chauffé à 180° sans s'altérer ; il est très hygroscopique et présente une réaction faiblement acide ; les acides et les alcalis concentrés le détruisent avec formation d'ammoniaque et d'acide cyanhydrique. Il forme des combinaisons avec certains sels :

La combinaison $C^3H^6Az^6 + 2AzO^3Ag$ est un précipité blanc, peu

soluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique. La combinaison $C^3H^6Az^6 + 3HgCl^2$ cristallise en lamelles.

Soumis à l'action prolongée des alcalis, l'acide triazo-acétique perd successivement 3 molécules d'acide carbonique. Les auteurs ont réussi une fois à obtenir le composé $C^3H^4Az^6(CO^2H)^2$ en faisant bouillir le triazo-acétate de potassium (30 gr.) avec de la lessive de potasse (130 gr. à 50 0/0) jusqu'à dissolution, précipitant par l'alcool et décomposant le précipité par la quantité exactement nécessaire d'acide sulfurique. Le corps ainsi obtenu est une poudre cristalline blanche, peu soluble dans l'eau chaude, qui le décompose peu à peu, fusible à 170° avec perte d'acide carbonique. Maintenu pendant longtemps à son point de fusion, ce corps se convertit en un composé fusible à 145°, isomérique avec la triméthinetriazimide; celui-ci cristallise en rosettes, et forme avec le nitrate d'argent une combinaison peu soluble, ayant pour formule $C^3H^6Az^6 + 2AzO^3Ag$.

Les alcalis dilués décomposent lentement à froid l'acide triazo-acétique : si l'on acidule la solution et qu'on la soumette à la distillation dans un courant de vapeur d'eau, il passe un produit alcalin, dont l'odeur rappelle l'acide cyanhydrique, et qui donne avec le nitrate d'argent et le chlorure mercurique des précipités blancs : le premier est une poudre cristalline ayant pour composition $(CAz^2Ag^2)^x$; l'autre est amorphe et a pour formule

$$(CH^2Az^2)^3 + HgCl^2.$$

La même substance $(CH^2Az^2)^x$ se produit aussi par l'action de l'ammoniaque aqueuse concentrée et bouillante sur l'éther triazo-acétique.

Lorsqu'on soumet l'acide triazo-acétique, maintenu à 0°, à l'action des vapeurs nitreuses, dégagées au moyen de l'acide nitrique et de l'acide arsénieux, il se transforme en lamelles d'un rouge carmin, ayant la composition d'un *acide triazoxyacétique*

$$C^3H^3Az^6O^3(CO^2H)^3.$$

Ce corps détone à 140° ; il est soluble dans les alcalis en donnant des solutions orangées, d'où les acides le reprécipitent sans altération. AD. F.

Combinaisons diazoïques et azoïques de la série grasse (IV). **Sur l'hydrazine ; Th. CURTIUS** et **R. JAY** [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **39**, p. 27-59]. — L'hydrazine ou diamide, qui a déjà fait l'objet d'un mémoire antérieur (*Bull.*, t. **48**,

p. 642), peut être préparée de diverses manières : par la réduction de l'éther diazo-acétique en solution éthéro-acétique au moyen de la poudre de zinc ; par la réduction du même corps en solution alcaline au moyen de la poudre de zinc ou de l'aluminium en feuilles ; mais le procédé de préparation le plus avantageux est la décomposition de l'acide triazo-acétique par ébullition avec les acides minéraux.

On chauffe au bain-marie 245 grammes d'acide triazo-acétique avec 2 litres d'eau et 300 grammes d'acide sulfurique concentré jusqu'à dissolution complète : lorsque tout dégagement d'acide carbonique a cessé, on laisse refroidir, et on obtient un dépôt incolore de sulfate d'hydrazine. Les eaux-mères renferment encore une certaine quantité d'hydrazine qu'on peut leur enlever à l'état de benzylidène-azine (voy. plus loin) ; elles contiennent en outre de l'acide formique et de l'acide oxalique. La réaction est donc la suivante :

$$C^3H^3Az^6(CO^2H)^3 + 6H^2O = 3Az^2H^4 + 3C^2H^2O^4.$$

L'acide oxalique formé se décompose à son tour par l'acide employé en acides carbonique et formique. L'équation ci-dessus est quantitative.

Le *dichlorhydrate d'hydrazine* $Az^2H^4(HCl)^2$ a été décrit dans le mémoire cité plus haut. Chauffé à 198°, il fond en perdant de l'acide chlorhydrique et en se transformant en *monochlorhydrate* $Az^2H^4.HCl$. Ce dernier, qui commence déjà à se former à 160°, cristallise en longues aiguilles, très solubles dans l'eau et fusibles à 89°. Chauffé à 240°, il se décompose en azote, hydrogène et sel ammoniac.

Le *sulfate* $Az^2H^4.SO^4H^2$, déjà décrit, fond en se décomposant à 254°.

Le *formiate* $Az^2H^4(CH^2O^2)^2$ cristallise en petites aiguilles ou en lamelles rectangulaires, fusibles avec décomposition à 128°.

Le *carbonate* est déliquescent et peu soluble dans l'alcool ; l'*acétate* est une masse cristalline blanche, très soluble ; l'*oxalate* et le *nitrate* sont également bien cristallisés.

L'hydrazine forme avec l'eau un *hydrate* $Az^2H^4 + H^2O$, liquide réfringent bouillant à 119°, qu'on peut séparer de l'eau par distillation fractionnée. Cet hydrate attaque rapidement le verre, le liège et le caoutchouc ; sa saveur est alcaline et brûlante.

Les propriétés extrêmement réductrices de l'hydrazine ont été signalées dans le mémoire déjà cité.

L'hydrazine forme avec les aldéhydes des combinaisons résultant de l'union d'une molécule d'hydrazine et de deux molécules d'aldéhyde avec élimination d'eau.

Ces dérivés, appelés *azines* par les auteurs, cristallisent aisément dans l'alcool ou dans l'éther, et se dédoublent par ébullition avec les acides en régénérant l'hydrazine et l'aldéhyde.

La *benzylidène-azine* $Az^2(CH.C^6H^5)^2$ cristallise en longs prismes brillants, d'un jaune de soufre, fusibles à 93°. Soumise à la distillation, elle se dédouble en azote et stilbène. Traitée par le sodium en présence d'alcool, elle fixe de l'hydrogène et se transforme en benzylamine ; si, au lieu de sodium métallique, on emploie l'amalgame, c'est la *dibenzylhydrazine* symétrique qui prend naissance.

L'*o.-oxybenzylidène-azine* $C^6H^4(OH)CH{=}Az{-}Az{=}CH{-}C^6H^4(OH)$, préparée au moyen de l'aldéhyde salicylique, cristallise en lamelles argentines, fusibles à 205°.

L'*o.-nitrobenzylidène-azine* $[C^6H^4(AzO^2)CH{=}Az]^2$ se présente en aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 181°.

La *cinnamylidène-azine* $[C^6H^5{-}CH{=}CH{-}CH{=}Az]^2$ forme de longues lamelles jaunes d'or, fusibles à 162°.

Le glyoxal donne avec les sels d'hydrazine un précipité jaune, microcristallin, ayant pour formule $C^8H^{14}Az^6O^8$.

L'hydrate d'hydrazine s'unit avec élimination d'eau aux acétones, aux diacétones et aux éthers β-acétoniques ; les sels d'hydrazine, au contraire, ne paraissent réagir que difficilement sur ces composés.

L'éther acétylacétique et l'hydrazine réagissent l'un sur l'autre avec dégagement de chaleur et formation de *méthylpyrazolone*.

$$\begin{array}{ccc} & Az & \\ HAz & & C{-}CH^3 \\ CO & — & CH^2 \end{array}$$

Acide azine-succinique dissymétrique. — Il se produit à l'état d'éther méthylique par la décomposition spontanée du diazosuccinate de méthyle $\begin{array}{l} CAz^2.CO^2CH^3 \\ | \\ CH^2.CO^2CH^3 \end{array}$. Cette décomposition se produit lentement à la température ordinaire, et rapidement à 80° : lorsque tout dégagement d'azote a cessé, on fait recristalliser le produit dans l'alcool.

L'*azine-succinate de méthyle* $C^8H^4Az^2O^8(CH^3)^4$ forme des prismes blancs et soyeux, fusibles avec dégagement d'azote à 149-

150°. Il se décompose par l'ébullition avec les acides sans donner de sels d'hydrazine.

Saponifié par la baryte, il fournit le sel $C^8H^4Az^2O^8Ba^2$, poudre blanche, cristalline, peu soluble dans la plupart des réactifs neutres.

L'acide libre forme de petites aiguilles extrêmement hygroscopiques : l'éther ne l'enlève pas à ses solutions aqueuses.

Acide azine-succinique symétrique. — On l'obtient à l'état d'éther, en chauffant l'éther diazo-acétique au bain-marie, tant qu'il se dégage de l'azote.

L'éther ainsi obtenu, saponifié par la baryte, fournit un sel ayant pour formule $C^8H^4Az^2O^8Ba^2$.

L'acide libre cristallise dans l'eau en aiguilles blanches et brillantes, déliquescentes et fusibles avec décomposition à 245°.

L'éther méthylique se décompose à 150° en azote et fumarate diméthylique :

$$Az^2(CH.CO^2CH^3)^4 = Az^2 + 2C^2H^2(CO^2CH^3)^2.$$

AD. F.

Combinaisons diazoïques et azoïques de la série grasse (V). **Constitution des acides gras diazoïques et azoïques; formation de la diamide et de ses dérivés; Th. CURTIUS** [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **39**, p. 107-140]. — Ce long mémoire réunit l'exposé des principaux résultats énoncés par l'auteur dans une série de mémoires antérieurs ; il contient en outre de nombreuses hypothèses relatives à la constitution des composés qu'il a découverts. Nous en donnerons un résumé rapide.

Les acides gras diazoïques, qui prennent naissance à l'état d'éthers, par la déshydratation spontanée ou provoquée d'un nitrite d'éther amidé, suivant la réaction

$$AzO^2H.AzH^2.CH^2.CO^2C^2H^5 = 2H^2O + Az^2.CH.CO^2C^2H^5,$$

sont caractérisés par la présence dans leur molécule d'un groupe $C\begin{matrix}\diagup Az\\ \| \\ \diagdown Az\end{matrix}$ résultant de la substitution dans un méthyle ou dans un méthylène de 2 atomes d'hydrogène par 2 atomes d'azote unis entre eux par une double liaison.

L'acide triazoacétique $(CHAz^2\text{-}CO^2H)^3$, polymère de l'acide diazoacétique, se produit par le dédoublement de doubles liaisons existant entre les 2 atomes d'azote du groupe diazoïque CAz^2, et par la formation de doubles liaisons nouvelles entre chacun de ces

atomes d'azote et ceux d'un groupe diazoïque voisin, de façon à donner la chaîne fermée

```
CO²H       CO²H       CO²H
 |          |          |
 CH         CH         CH
/  \       /  \       /  \
Az  Az == Az  Az == Az   Az
||_______________________||
```

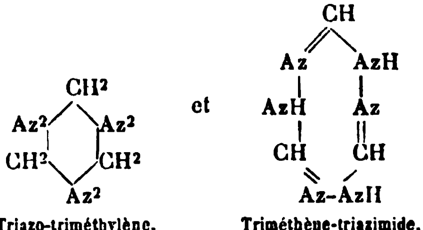
ou plus simplement

```
          CH.CO²H
        Az²/   \Az²
          |     |
HO²C.HC          CH.CO²H
         \     /
           Az²
```

La diazoacétamide et ses isomères sont représentés par les formules suivantes :

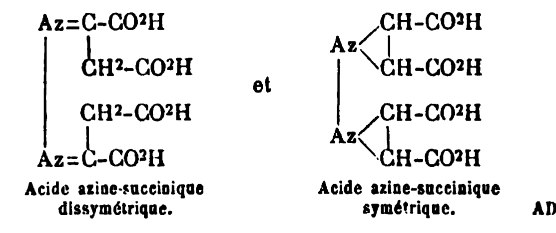
Diazo-acétamide	$CHAz^2.COAzH^2$
Triazimido-acétamide	$C^3HAz^4(AzH)^2(COAzH^2)^3$
Triazo-acétamide	$C^3H^3Az^6(COAzH^2)^3$

Les composés $C^3H^6Az^6$, résultant de l'enlèvement d'acide carbonique à l'acide triazoacétique, auraient les constitutions suivantes :



Triazo-triméthylène. Triméthène-triazimide.

Enfin, les deux acides azinesucciniques, symétrique et dissymétrique, devraient être représentés par les schémas



Acide azine-succinique dissymétrique. Acide azine-succinique symétrique. AD. F.

Oxydation de l'acide diallyloxalique par l'acide azotique; P. BULITSCH [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **29**, p. 65-89]. — L'oxydation de l'acide diallyloxalique par l'acide

azotique étendu, à la température du bain-marie, fournit la *tétra-oxy-octolactone*

$$CH^2OH\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}C(OH)\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH.$$
$$\underset{O\text{———}CO}{}$$

Pour isoler ce composé, on sature le produit de la réaction par le carbonate de calcium, on filtre, et on fait bouillir avec de l'hydrate de baryte jusqu'à réaction alcaline persistante : il se dépose un sel barytique, qui est lavé, dissous dans l'acide acétique et précipité par l'acétate de plomb. Le sel plombique est décomposé par l'hydrogène sulfuré, et la solution aqueuse, concentrée, mélangée d'alcool et précipitée par l'éther. On obtient finalement un sirop jaune épais, incristallisable, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, et répondant à la formule $C^8H^{14}O^6$. Ce corps est optiquement inactif, et privé de pouvoir réducteur.

Les sels de l'acide penta-oxydipropylacétique (dont la lactone est l'anhydride) sont tous incristallisables. Les sels alcalins sont insolubles dans l'alcool. Le sel de plomb est un précipité floconneux, d'un gris brunâtre, insoluble dans l'eau. Le sel d'argent est amorphe et instable. Les sels de baryum et de calcium, préparés par l'action des carbonates correspondants à froid, sont des masses gommeuses ayant pour formules $(C^8H^{15}O^7)^2Ba$ et $(C^8H^{15}O^7)^2Ca$ après dessiccation à froid, et $(C^8H^{13}O^6)^2Ba$ et $(C^8H^{13}O^6)^2Ca$ après dessiccation à 100°; les sels obtenus par l'action des mêmes carbonates à l'ébullition sont amorphes, peu solubles, et donnent à l'analyse des chiffres conduisant aux formules $C^8H^{16}O^8Ba$, $C^8H^{16}O^8Ca$ après dessiccation à froid, et $C^8H^{12}O^6Ba$, $C^8H^{12}O^6Ca$ après dessiccation à 100°.

L'action de la baryte bouillante jusqu'à réaction alcaline persistante fournit un sel grisâtre presque insoluble, dont la formule serait $(C^8H^{15}O^8)^2Ba^3$ ou $(C^8H^{13}O^7)^2Ba^3$ après dessiccation à froid ou à 100°.

L'oxydation du penta-oxydipropylacétate de calcium au moyen du permanganate de potassium à froid ne donne que de l'acide carbonique et de l'acide oxalique. AD. F.

Action de l'acide sulfurique sur l'acide diallyl-oxalique; P. BULITSCH [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **39**, p. 89-99]. —L'acide sulfurique à 66°B. transforme l'acide diallyl-oxalique, à la température ordinaire, en une lactone non saturée,

à laquelle l'auteur attribue la formule de structure

$$CH^3\text{-}\underset{|}{C}H\text{-}CH^2\text{-}\underset{|}{C}(OH)\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^3.$$
$$O\text{————}CO$$

On isole ce composé, après avoir éliminé l'acide sulfurique en excès, en épuisant par l'éther la solution aqueuse convenablement concentrée. C'est un sirop jaune, incristallisable, soluble dans l'alcool et dans l'éther, doué d'une saveur amère ; il ne possède pas de propriétés réductrices.

Chauffée avec un excès d'hydrate de baryte, cette lactone fournit un sel gommeux et jaunâtre, ayant pour composition $(C^9H^{13}O^4)^2Ba$.

AD. F.

Sur l'oxydation des acides gras non saturés au moyen du permanganate de potassium; K. HAZURA et A. GRÜSSNER (*Mon. f. Chem.*, t. **9**, p. 947). — Les auteurs généralisent par de nouveaux exemples la loi formulée précédemment par l'un d'eux (*Bull.*, t. **49**, p. 141), à savoir que les acides gras non saturés, soumis à l'oxydation par le permanganate de potassium en solution alcaline, fixent autant d'oxhydryles qu'ils renferment de valences libres, et se convertissent en oxyacides saturés, contenant le même nombre d'atomes de carbone dans leur molécule.

L'*acide érucique* $C^{22}H^{42}O^2$ est transformé en *acide dioxybéhénique* $C^{22}H^{42}O^2(OH)^2$. Celui-ci se présente en lamelles orthorhombiques, fusibles à 132-133°, insolubles dans l'eau même bouillante et dans l'éther, très solubles à chaud dans l'alcool, le chloroforme, la benzine, le toluène, l'acide acétique. Ses sels alcalins sont peu solubles dans l'eau ; ses autres sels y sont insolubles.

L'acide *undécylénique* $C^{11}H^{20}O^2$ est converti en acide *dioxyundécylénique* $C^{11}H^{20}O^2(OH)^2$. Ce dernier cristallise en petites aiguilles fusibles à 85-86°, très solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'acide acétique, assez solubles à chaud dans la benzine, le toluène, le chloroforme, peu solubles dans l'éther. Ses sels de potassium, de sodium, de baryum, de calcium, de magnésium sont solubles dans l'eau ; les autres sont insolubles.

L'acide *stéarolique* $C^{18}H^{32}O^2$ fournit un peu d'acide subérique $C^8H^{14}O^4$; mais il se convertit pour la majeure partie en acide *stéaroxylique* $C^{18}H^{32}O^2.O^2$ (anhydride d'un acide isomérique avec l'acide sativique $C^{18}H^{32}O^2(OH)^4$. AD. F.

Sur l'acétone-chloroforme et de ses dérivés; C. WILLGERODT et F. DÜRR [*Journ. prakt. Chem.* (2), t. 39, p. 283]. — L'acétone-chloroforme, traité par le perchlorure de phosphore, donne l'éther acétone-chloroformique [CCl^3-C=($CH^3)^2$]O, liquide bouillant à 156°, en même temps que le trichlorure correspondant à l'acide chlorisobutyrique $CCl^3.CCl{=}(CH^3)^2$, qui fond à 167° et qui, chauffé en tube scellé à 180° avec de l'eau, se transforme en acide chlorisobutyrique fusible à 79°.

Le pentabromure de phosphore ne donne lieu qu'à cette seconde réaction ; le trichlorure de l'acide bromisobutyrique ainsi obtenu commence à se sublimer bien avant de fondre et distille entre 185 et 190°.

L'iodure de phosphore, au contraire, se détruit sans fournir de composé analogue ; si l'on chauffe l'acétone-chloroforme avec de l'iode et du phosphore, il y a réduction et formation de triméthylméthane.

L'acétone-chloroforme, chauffé au réfrigérant à reflux avec un chlorure ou un anhydride d'acide, se transforme facilement en éther, et ces éthers ont une grande stabilité.

L'acétate $CCl^3.C\begin{cases}(CH^3)^2\\O.CO.CH^3\end{cases}$ bout à 191°, le benzoate $CCl^3.C\begin{cases}(CH^3)^2\\O.CO.C^6H^5\end{cases}$ après plusieurs rectifications bout à 282°.

Réduction de l'acétone-chloroforme. — Ce composé, en solution dans l'éther aqueux et traité par l'amalgame de sodium jusqu'à ce que la solution ne contienne plus de produits chlorés, donne naissance à une petite quantité de triméthylcarbinol (fondant à 25° et bouillant à 82°), qui reste en solution dans l'éther. Le précipité blanc qui s'est formé, repris par l'eau et acidulé par l'acide chlorhydrique, cède à l'éther de l'acide α-oxyisobutyrique, de sorte que la majeure partie de l'acétone-chloroforme est simplement saponifiée.

La réduction par le zinc et l'acide chlorhydrique d'une solution d'acétone-chloroforme dans l'eau chargée d'éther donne aussi du triméthylcarbinol.

Il en est de même si l'on opère la réduction par le zinc en solution acétique et en chauffant au réfrigérant à reflux ; mais dans ces conditions il se forme, au lieu de triméthylcarbinol, son éther-acétique bouillant de 94 à 96°.

Avec l'acide iodhydrique, au contraire, la réduction est poussée plus loin et on obtient du triméthylméthane.

Les auteurs ont vainement essayé de substituer les atomes de chlore de l'acétone-chloroforme par des radicaux alcooliques.

Lorsqu'on la traite par le sodium et un iodure alcoolique en présence d'éther anhydre, il se forme de l'acide oxyisobutyrique, dont on ne peut expliquer la présence que si l'on admet que l'éther contenait encore des traces d'eau. Avec le zinc-éthyle on obtient des produits goudronneux, la réaction ayant lieu sans doute d'abord avec le groupement oxhydryle. O. S. P.

Action de l'acide sulfureux sur l'aldéhyde tiglique; F. H. HAYMAN (*Mon. f. Chem.*, t. **9**, p. 1055-1067). — L'aldéhyde tiglique (α-β-diméthylacroléine) fixe à froid l'acide sulfureux pour donner un mélange d'acide aldéhyde-amyliquesulfonique et d'acide oxypentanedisulfonique; ce dernier composé est d'ailleurs instable et se convertit rapidement, par perte d'acide sulfureux, en acide aldéhydesulfonique.

On sature de gaz sulfureux à 0° un mélange d'aldéhyde tiglique et d'eau, et on abandonne le tout pendant quelques heures à la température ordinaire; lorsque la dissolution est complète, on sature par le carbonate de baryum, on filtre et on concentre dans le vide à basse température. On obtient ainsi un résidu gommeux donnant à l'analyse des chiffres qui correspondent au mélange des deux corps mentionnés plus haut. Si, au lieu d'opérer à froid, on chauffe à 65°, on obtient un produit sirupeux, ayant la composition de l'aldéhyde-amyliquesulfonate de baryum

$$\left(\begin{matrix}CH^3\\CHO\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH^2\text{-}CH^3\\SO^3\end{matrix}\right)^2Ba + H^2O.$$

La réduction du mélange brut des deux acides mono- et disulfoniques par l'amalgame de sodium en liqueur faiblement acide fournit un sirop jaune, soluble dans l'alcool, constituant un alcoolamylique-sulfonate de sodium. Soumis à la distillation avec de la chaux, ce sel se décompose en effet et fournit du sulfite et du sulfate de calcium, ainsi qu'un mélange d'alcools amylique et tiglique.

En soumettant le mélange des sels de baryum des deux acides sulfoniques mentionnés plus haut à l'oxydation par le brome et l'eau, on obtient du sulfate de baryum et de l'acide valérique-sulfonique. Celui-ci fournit un sel d'argent $C^5H^8O^2SO^3Ag^2$ cristallisé en prismes incolores peu solubles dans l'eau froide, et un sel de baryum qui se présente en lamelles rhombiques assez solubles, ayant pour formule $C^5H^8O^2SO^3Ba + H^2O$. AD. F.

Sur les acides persulfocyanique et disulfocyanique; P. KLASON [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **38**, p. 366-387]. — *Acide persulfocyanique.* — Le meilleur procédé de pré-

paration est le suivant : on dissout 1 kilogramme de sulfocyanate d'ammonium dans 650 grammes d'eau ; on ajoute 1 litre d'acide chlorhydrique pur à 35 0/0, et on abandonne le mélange à lui-même pendant deux jours : il se fait un dépôt cristallisé d'acide persulfocyanique mélangé d'une certaine quantité d'acide disulfocyanique. Le premier de ces corps peut être obtenu à l'état de pureté par quelques cristallisations dans l'acide acétique à 60 0/0, tandis que l'acide disulfocyanique reste dans les eaux-mères ; on achève la purification par transformation en sel de baryum.

L'acide persulfocyanique cristallise en beaux prismes jaunes, dichroïques, très peu solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, plus solubles dans l'acide acétique à 60 0/0. L'auteur lui attribue la constitution

```
 CS — AzH
 |     |
AzH   CS
  \   /
    S
```

déjà proposée par Glutz (*Ann. Chem. Pharm.*, t. **154**, p. 40) et lui donne le nom nouveau d'acide *xanthanhydrique*.

Traité par les alcalis, l'acide persulfocyanique ordinaire, ou xanthanhydrique, se dédouble partiellement en soufre et acide disulfocyanique, et se convertit partiellement en un acide persulfocyanique isomérique, l'acide persulfocyanique normal.

Il convient d'opérer comme il suit : on mélange 50 grammes d'acide xanthanhydrique brut avec 100 grammes d'hydrate de baryte cristallisé et 300 grammes d'eau : le tout se dissout avec dégagement de chaleur et laisse bientôt déposer du soufre : il suffit de concentrer au bain-marie pour obtenir une cristallisation de persulfocyanate de baryum. Ce sel peut être décoloré par l'action du noir animal.

Si l'on décompose par l'acide chlorhydrique une solution *concentrée* de persulfocyanate de baryum, il se fait immédiatement un dépôt d'acide xanthanhydrique. Si, au contraire, on effectue la décomposition en solution *étendue* et à la température de 0°, il ne se dépose rien, mais on extrait du produit à l'aide de l'éther un acide cristallisant en une masse incolore, très soluble dans l'éther et dans l'eau, et constituant l'acide persulfocyanique normal

```
HSC — Az
 |     |
 Az   CSH
  \   /
    S
```

Cet acide se transforme en son isomère par la moindre élévation de température.

Le *persulfocyanate de baryum* $C^2Az^2S^3Ba + 4H^2O$ cristallise en présence du noir animal en fines aiguilles blanches; sa solution ne tarde pas à se colorer en un jaune intense. Chauffé au bain-marie, il se décompose assez rapidement en soufre et sulfocyanate de baryum.

Le *sel neutre de potassium* est une masse compacte déliquescente; le *sel acide* $C^2Az^2S^3KH + H^2O$ forme de beaux cristaux jaunes; le *sel de calcium*, extrêmement soluble, cristallise difficilement; le *sel de plomb* est un beau précipité jaune, insoluble dans l'eau et dans les acides dilués; le *sel d'argent* est un précipité jaunâtre.

L'*éther éthylique* $C^2Az^2S^3(C^2H^5)^2$ se produit par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel de potassium à la température du bain-marie; c'est un liquide presque incolore, doué d'une odeur faible, bouillant sans altération à 190° dans le vide; sa densité à 18° est 1,2544. L'ammoniaque est sans action sur lui à 200°.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie un mélange de persulfocyanate de potassium et de monochloracétate de sodium en solution alcoolique, on obtient une solution qui donne, par addition d'acide chlorhydrique, l'*acide persulfocyanoglycolique* $C^2Az^2S(SCH^2.CO^2H)^2$; celui-ci cristallise en lamelles fusibles avec décomposition à 177°.

Le *sel de potassium* cristallise difficilement; le *sel de baryum* forme de longs prismes efflorescents, renfermant $3H^2O$; le *sel de calcium* cristallise avec $3,5H^2O$; le *sel de zinc* avec 1 molécule d'eau; le *sel de cuivre* avec $6H^2O$; le *sel de cadmium* est anhydre.

L'*éther éthylique* est une masse épaisse, incolore, incristallisable, non distillable. L'*amide* se présente en beaux prismes, fusibles à 125°.

Acide disulfocyanique. — Cet acide, étudié par Fleischer (*Ann. Chem. Pharm.*, t. **179**, p. 204), prend naissance dans la préparation de l'acide persulfocyanique ordinaire, ainsi que dans l'action des alcalis sur cet acide : l'auteur ne l'a jamais obtenu parfaitement exempt d'acide persulfocyanique.

Le disulfocyanate de potassium, traité par l'iodure d'éthyle, donne du sulfocyanate d'éthyle; traité par l'acide monochloracétique, il paraît donner un acide cyanosulfoglycolique, qui n'a pas été isolé à l'état de pureté. AD. F.

Sur l'acide sulfocyanacétique et l'acide rhodanique; R. ANDREASCH (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 73). — Lorsque l'on ajoute à de l'acide sulfocyanacétique, en solution dans

la soude caustique, de l'aldéhyde benzoïque et une quantité d'alcool suffisante pour dissoudre le tout, il se dépose au bout de quelques minutes (quelques heures si les solutions sont étendues) des cristaux brillants, fusibles à 168° en se décomposant, très peu solubles dans l'eau et l'alcool froids, et que l'eau bouillante détruit en régénérant l'aldéhyde benzoïque.

C'est le sel de sodium d'un *acide benzylidènesulfocyanacétique*, formé d'après l'équation

$$\begin{array}{l} CO\text{-}S\text{-}CH^2 \\ |\qquad\quad | \\ AzH\text{—}CO \end{array} + C^6H^5CHO + NaOH = (AzH^2)\text{-}CO\text{-}S\text{-}C\begin{array}{l} /\!\!/ CH\text{-}C^6H^5 \\ \backslash CO^2Na \end{array} + H^2O.$$

Quand on le précipite par l'acide chlorhydrique, on obtient des lamelles brillantes, fusibles à 242°, constituées non par l'acide correspondant, mais par son anhydride $\begin{array}{l} CO\text{-}S\text{-}C\text{-}CH.C^6H^5 \\ |\qquad\quad | \\ AzH - CO \end{array}$.

On le purifie par cristallisation dans l'alcool.

Ce composé s'obtient encore lorsque l'on chauffe avec de l'acide chlorhydrique le produit de condensation de l'aldéhyde benzoïque et de thiohydantoïne, l'acide amidinesulfhydrylcinnamique, d'après l'équation

$$\begin{array}{l} AzH{=}C\text{-}S\text{-}C{=}CHC^6H^5 \\ \quad |\qquad\quad | \\ AzH^2 \quad CO \end{array} + HCl = \begin{array}{l} CO\text{-}S\text{-}C{=}CH\text{-}C^6H^5 \\ |\qquad\quad | \\ AzH\text{—}CO \end{array} + AzH^4Cl$$

Quand on chauffe vers 150° avec quatre fois son poids d'acide sulfurique concentré cet acide, ou mieux son sel de sodium, on obtient un dérivé sulfoné identique à celui que Ginsburg et Rodzynski ont eu par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide rhodanique (*Bull.*, t. **46**, p. 542). Cette réaction est une confirmation de la formule que Liebermann a proposée pour l'acide rhodanique $\begin{array}{l} CS\text{-}S\text{-}CH^2 \\ |\qquad\quad | \\ AzH - CO \end{array}$, l'acide sulfurique y jouant aussi le rôle d'oxydant.

De plus, Claesson a montré (*Bull.*, t. **37**, p. 92) que tous les composés contenant le groupement C.SH donnent avec le chlorure ferrique une coloration rouge, violette ou verte, ce que devrait faire l'acide rhodanique s'il possédait la formule que lui attribue Nencki, $CAzS.COCH^2SH$, tandis qu'il ne donne aucune coloration. O. S. P.

Nouvelle synthèse de l'acide rhodanique ; G. FREYDL (*Mon. f. Ch.*, **10**, p. 82). — L'auteur a réalisé la syn

thèse de l'acide rhodanique en saturant de gaz chlorhydrique une solution alcoolique de l'acide thioglycolique et de sulfocyanate de potassium. On filtre pour séparer le chlorure de potassium formé, et l'acide est purifié par cristallisation dans l'eau chaude.

O. S. P.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

Fabrication de l'ammoniaque au moyen de la houille; MOND (*Soc. chem. ind.*, t. **8**, n° 7). — Ce mémoire est publié sous forme de conférence faite par l'auteur en qualité de président de la *Society of chemical industry*. Il débute par des considérations sur l'état actuel de la production de l'ammoniaque et une revue des divers procédés employés à cet effet.

L'auteur décrit ensuite des essais qu'il a faits en grand sur la production d'ammoniaque aux dépens de l'azote de l'air. On fait d'abord du cyanure de baryum par le procédé connu (calcination d'un mélange de carbonate de baryum et de charbon dans un courant d'azote), puis on fait passer sur le mélange un courant de vapeur d'eau, la température étant de 500° environ: l'azote fixé sur le carbone se dégage alors à l'état d'ammoniaque. L'opération peut se faire dans des cornues de terre. Cependant, l'auteur n'a pas réussi à vaincre certaines difficultés pratiques, et il abandonne provisoirement ce procédé.

Il passe donc à l'exposition d'une autre méthode de fabrication dans laquelle la source d'ammoniaque est l'azote existant dans la houille. MM. Rickman et Thompson avaient pris un brevet où il est dit que, lorsqu'un courant d'air traverse un épais foyer de charbon, les gaz sortent du four chargés d'ammoniaque; ils affirment que celle-ci provient de l'azote atmosphérique. L'auteur s'est assuré que cette dernière observation n'est pas exacte : l'ammoniaque provient exclusivement de l'azote de la houille. On arrive à transformer tout l'azote de la houille en ammoniaque en brûlant celle-ci non plus dans l'air, mais dans la vapeur d'eau (l'appareil à combustion doit, bien entendu, être chauffé par un foyer extérieur). Mais ceci n'est guère réalisable industriellement; aussi l'auteur a-t-il trouvé un procédé satisfaisant qui revient à brûler du charbon de terre dans un courant d'air humide et à recueillir l'ammoniaque engendrée. En partant de houilles an-

glaises qui renferment de 1.2 à 1.6 d'azote 0/0, l'auteur a réussi à obtenir 32 kilogrammes de sulfate d'ammonium par tonne de charbon, soit environ la moitié du rendement théorique. Les principales difficultés résident dans la récupération de la vapeur d'eau, la condensation de l'ammoniaque et la séparation des liqueurs ammoniacales d'avec les goudrons. Le mémoire original renferme une planche donnant des coupes des appareils ; nous sommes obligé d'y renvoyer le lecteur et de nous borner à une description sommaire.

Décrivons d'abord avec l'auteur les appareils de condensation : au sortir des producteurs, les gaz traversent un laveur muni d'un agitateur mécanique et fonctionnant à la façon du barillet des usines à gaz. Ce laveur fournit donc des eaux ammoniacales et des goudrons. Les gaz traversent ensuite une tour remplie de briques à claire-voie sur lesquelles coule constamment une solution de sulfate d'ammonium renfermant une certaine quantité d'acide sulfurique libre. Les eaux ainsi obtenues sont séparées des goudrons, évaporées, et donnent par refroidissement des cristaux de sulfate d'ammonium marchand. Les eaux-mères servent à humecter le contenu d'une seconde tour que traversent les gaz au sortir de la première et où ils se dépouillent presque complètement d'ammoniaque. Les gaz sont ensuite employés à chauffer l'air qui se rend aux producteurs et à le saturer de vapeur d'eau.

Quant aux producteurs, ils sont constitués par des fourneaux à vent se chargeant par des registres à la partie supérieure et ayant un cendrier en partie rempli d'eau. Le foyer fonctionne sans grille d'aucune sorte, et l'air chaud qui sert à alimenter le tirage est insufflé dans la masse du combustible un peu au-dessous du niveau de l'eau. Les gaz de la combustion vont ensuite aux divers condenseurs qui viennent d'être décrits ; lorsqu'ils ont été dépouillés d'ammoniaque et qu'ils ont servi à échauffer l'air arrivant au fourneau, ils renferment 10 0/0 d'oxyde de carbone, 23 0/0 d'hydrogène et 3 0/0 d'hydrocarbures. Ces gaz sont employés comme combustible aux évaporations ; leur valeur calorifique est environ 73 0/0 de celle du charbon. Quant aux goudrons, on les utilise aussi comme combustible.

Des essais ont été faits en outre dans le but de produire directement du chlorure d'ammonium. Pour cela, ou bien on introduisait dans le four du gaz chlorhydrique, ou bien on ajoutait au combustible de l'argile imprégnée de chlorure de calcium. La présence de l'acide chlorhydrique n'influe pas sur la quantité d'ammoniaque produite.

L'auteur termine en présentant un modèle de pile à gaz qui permet d'utiliser l'hydrogène engendré dans la fabrication qui vient d'être décrite. Chaque élément se compose d'une cloison en plâtre humectée d'acide sulfurique dont les deux faces sont recouvertes d'une mince lame de platine percée de petits trous, et par-dessus celle-ci d'une couche mince de noir de platine. Si l'une des lames est plongée dans l'hydrogène et l'autre dans l'oxygène, une force électromotrice se produit. On associe donc les éléments et on s'arrange de façon que les lames de chaque couple soient immergées respectivement dans l'hydrogène et l'oxygène. Au lieu de ces gaz purs, on peut employer le gaz des fours décrits précédemment et l'air atmosphérique; ces gaz doivent circuler à l'état de courant, de manière à balayer la vapeur d'eau formée, car le noir de platine ne doit jamais être mouillé. De plus, il convient aussi que le gaz combustible soit préalablement débarrassé d'oxyde de carbone et d'hydrocarbures; on y arrive en le faisant passer sur de la pierre ponce imprégnée d'un sel de nickel ou de cobalt et chauffée à 350-450°. Le nickel et le cobalt ont en effet la curieuse propriété de transformer l'oxyde de carbone en carbone et anhydride carbonique et de décomposer complètement les hydrocarbures. L. B.

De quelques propriétés chimiques de la laine, et particulièrement de son action sur les matières colorantes; E. KNECHT et J. R. APPLEYARD. — Les auteurs ont entrepris, il y a quelques années, une série de recherches très intéressantes, qui ont pour but l'établissement d'une nouvelle théorie des phénomènes qui se passent dans la teinture de la laine. Ils sont parvenus à élucider un certain nombre de faits dont la description fait l'objet des mémoires dont nous allons donner une analyse sommaire.

Absorption des acides, des bases et des sels par la laine, le coton et la soie (I); **E. KNECHT** (*J. of. ch. Ind.*, t. **7**, p. 621, et *J. Soc. Dyers and Colourists*, 1888, p. 104-107). — On savait que les fibres textiles, et particulièrement celles d'origine animale, ont la remarquable propriété d'absorber certains acides, bases ou sels en solution aqueuse étendue, mais on n'était pas bien fixé sur la proportion de produit absorbé.

L'auteur, après avoir rappelé les travaux de Chevreul, Bolley, Mills et Takamine, décrit les expériences qu'il a faites à ce sujet.

La laine employée dans ces expériences était de la flanelle

écrue, parfaitement lavée, ne cédant plus rien à l'eau. Les déterminations furent toujours faites à une température voisine de 100° (qui est celle à laquelle on opère généralement la teinture de la laine).

Ces expériences montrent que la laine absorbe très rapidement de petites quantités d'acide, mais que la quantité absorbée n'est pas proportionnelle à la concentration de la solution. Ainsi, si on emploie 2,5 d'acide 0/0 de la laine, la quantité absorbée est à la quantité totale d'acide contenue dans la liqueur comme 1 est à 1,13; mais si on emploie 40 0/0 d'acide, la proportion devient 1 à 8,3. La laine absorbe dans les conditions ordinaires de teinture en bain acide 2,3 0/0 d'acide sulfurique. Une partie de l'acide absorbé peut être enlevée par des lavages à l'eau, mais le reste est énergiquement fixé à la fibre. Ainsi, de la laine placée dans un bain bouillant, contenant 5 d'acide sulfurique 0/0 de laine, absorbe 3,6 0/0 d'acide et laisse 1,4 0/0 dans le bain. Sur ces 3,6 0/0 d'acide absorbé, 1,26 est enlevé par trois lavages à l'eau chaude; le reste, 2,34 0/0, est fixé d'une façon permanente sur la laine.

On observe les mêmes résultats avec l'acide chlorhydrique; voici ceux d'une expérience dans laquelle de la laine fut mordancée dans un bain contenant 7,94 0/0 d'acide chlorhydrique, puis lavée à l'eau distillée à plusieurs reprises.

	Titré par KOH en presence de phtaléine du phénol. — Pour 100 du poids de laine.	Dosé par AzO^3Ag. — Pour 100 du poids de laine.
Acide contenu dans la solution primitive...	7.94	7.94
Acide restant dans la solution.............	4.83	5.00
Acide enlevé par le 1er lavage à l'eau distillée.	1.29	1.36
— 2e —	0.55	0.67
— 3e —	0.37	0.38
— 4e —	0.12	0.18
— 5e —	0.06	0.17
— 6e —	0.00	0.02
Total de l'acide enlevé par les lavages.....	2.39	2.78
Acide absorbé d'une façon permanente ou neutralisé..........................	0.72	0.16

C'est la laine qui possède au plus haut degré cette propriété d'absorber les acides, puis vient le coton et enfin la soie.

Pour la laine, ce fait paraît être le résultat d'une combinaison chimique : on retrouve en effet dans les eaux de lavage une partie

de l'acide combiné à l'ammoniaque. Ceci ressort du tableau précédent.

En dosant l'acide chlorhydrique contenu dans les eaux de lavage par le nitrate d'argent, on trouve toujours des nombres plus forts que ceux qu'on obtient par un titrage au moyen d'une solution titrée de potasse. La portion d'acide que l'on considérait autrefois comme combinée est simplement neutralisée par certains composés basiques de la fibre.

L'acide chromique absorbé par la laine dans le mordançage par le bichromate de potasse, l'est probablement d'une façon analogue, c'est-à-dire engagé dans une combinaison chimique.

Pour le coton, on ne sait pas jusqu'à présent si l'absorption de l'acide sulfurique est le résultat d'une combinaison chimique ou si l'acide est fixé mécaniquement. Cependant la quantité d'acide absorbé, et qui ne peut plus être enlevé par des lavages à l'eau bouillante, est notable.

L'affinité de la laine pour les alcalis n'est pas aussi grande que celle qu'on observe pour les acides. Cependant la laine absorbe beaucoup plus de potasse que le coton, et on peut aussi l'enlever par l'ébullition avec l'eau. La quantité d'alcali fixée d'une façon permanente ou neutralisée par la fibre est pour ainsi dire nulle.

Les auteurs ont aussi étudié l'absorption de certains sels neutres par la laine, par exemple le chlorure de sodium et le chlorure de calcium, dont une partie reste sur la laine, même après des lavages prolongés.

Un résultat très curieux est celui qu'on obtient avec le sulfate de magnésie. La solution aqueuse de ce sel (10 0/0 du poids de la laine), soumise à l'ébullition avec de la laine, devient alcaline. Il est difficile de donner une explication de ce fait, mais c'est là une nouvelle preuve de la grande affinité de la laine pour l'acide sulfurique.

La laine, soumise à l'ébullition dans une solution de crème de tartre (10 0/0 du poids de la laine), laisse 5,6 0/0 de ce sel en solution et absorbe le reste, 4,6 0/0, portion dont on ne peut enlever que 0,11 0/0 par des lavages répétés à l'eau distillée.

Les expériences faites avec l'alun ont été d'accord avec les faits connus depuis longtemps, c'est-à-dire que la laine fixe un sel basique, tandis que la solution devient acide. Cependant l'acidité de la solution est beaucoup plus faible qu'on le supposait. En un mot, la laine provoque une décomposition partielle de ce sel, en laissant de l'acide libre en solution, mais en quantité très faible.

L'auteur conclut de ces expériences que la laine doit renfermer

des composés à réaction fortement basique, qui ont la propriété de se combiner non seulement aux acides, mais encore aux matières colorantes à réaction acide.

Il reste à savoir si cette substance préexiste dans la fibre ou si elle se forme peu à peu pendant le mordançage en bain acide.

On sait qu'un grand nombre de matières colorantes se fixent très bien sur la laine en bain acide et peu ou point en bain neutre cependant cela n'est pas le résultat de l'acide libre restant sur la fibre, car si on lave la laine après le mordançage, de façon à éliminer tout l'excès d'acide, on arrive au même résultat.

Pour l'auteur, le rôle de l'acide dans ces conditions est de produire certaines modifications chimiques dans la laine pour la rendre ainsi apte à se combiner anx matières colorantes.

Sur l'acide lanuginique (II); **E. KNECHT** et **J. R. APPLEYARD** (*J. of ch. Ind.*, 1889, p. 457, et *J. Soc. Dyers and Colourists*, 1889, p. 71). — Les auteurs ont isolé de la laine un produit soluble dans l'eau, qui possède la plupart des propriétés de la kératine, et qui donne des précipités avec tous les sels métalliques employés pour le mordançage et aussi des laques colorées avec les matières colorantes.

La laine se dissout dans l'acide sulfurique, et, si on neutralise cette solution par la soude, on obtient un précipité qui, après avoir été lavé et séché, se présente sous forme d'une poudre amorphe, insoluble dans l'eau, mais soluble dans les alcalis. Dissoute dans les acides, cette matière donne les mêmes réactions avec les matières colorantes artificielles acides que la solution sulfurique primitive de la laine.

Ils cherchèrent à purifier le produit ainsi obtenu, mais il est très altérable, et, au bout de quelque temps d'exposition à l'air, n'est plus que partiellement soluble dans les alcalis; en outre, par ce procédé, le rendement est extrêmement faible (moins de 1 0/0 du poids de la laine).

En dissolvant la laine dans une lessive de soude caustique, puis ajoutant à la solution un excès d'acide sulfurique étendu, on obtient une liqueur, qui donne les mêmes réactions que la solution de laine dans l'acide sulfurique obtenue directement.

Après de nombreuses tentatives pour isoler de la solution alcaline le produit qui donne des laques avec les matières colorantes, ils constatèrent que l'acide, préparé au moyen de la laine par Champion (*C. R.*, t. **72**, p. 330) et désigné par lui sous le nom

d'acide lanuginique, possédait la propriété de précipiter les matières colorantes.

Ils furent ainsi amenés à préparer une certaine quantité de cet acide et employèrent pour cela la méthode suivante :

La laine parfaitement nettoyée est traitée par une solution moyennement concentrée d'hydrate de baryum. La dissolution opérée, on précipite la baryte par un courant d'acide carbonique, on filtre et on précipite l'acide lanuginique par l'acétate de plomb. Le précipité est recueilli, lavé à l'eau pour éliminer l'excès d'acétate de plomb, puis on le décompose au sein de l'eau par un courant d'hydrogène sulfuré. On filtre pour séparer le sulfure de plomb et on concentre la liqueur. On obtient ainsi (30 grammes de produit pour 500 grammes de laine) une matière amorphe d'une couleur jaune-brun, donnant une poudre jaune pâle non déliquescente.

Le produit préparé par les auteurs se présente d'une façon toute différente de celui obtenu par Champion, qui le décrit notamment comme une masse très déliquescente, mais ils expliquent à quoi tient cette différence. En préparant l'acide comme l'indique Champion, c'est-à-dire en dissolvant la laine dans la baryte, séparant la baryte par l'acide carbonique, précipitant l'acide par le nitrate de plomb, puis décomposant le précipité, *incomplètement lavé*, par l'hydrogène sulfuré, on obtient un produit identique à celui décrit par cet auteur, très déliquescent ; mais, dans ce cas, la matière renferme de l'acide nitrique.

Une autre méthode, à laquelle eurent recours les auteurs pour obtenir cet acide, repose sur la propriété qu'il possède d'être complètement précipité par le bleu de nuit sous forme de laques. On dissout la laine dans la soude caustique, on sature la liqueur par l'acide sulfurique, on filtre et on précipite par une solution de bleu de nuit. La liqueur est traitée par la baryte, qui dissout l'acide à l'état de sel de baryum et laisse insoluble le bleu. On précipite par l'acide carbonique l'excès de baryte, on filtre et on évapore. Le résidu possède toutes les propriétés du produit obtenu par la première méthode.

Champion attribue à l'acide lanuginique la composition

$$C^{19}H^{30}Az^{5}O^{10},$$

qu'il déduisit de l'analyse des sels de baryum et de plomb ; mais il ne vit pas que l'acide renfermait environ 3 0/0 de soufre ; cette formule ne peut donc pas être admise.

L'acide lanuginique possède les propriétés suivantes : il est peu

soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, à peine soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

La solution aqueuse de l'acide précipite les matières colorantes acides et basiques sous forme de laques colorées. Le tannin et le bichromate de potasse précipitent également.

Chauffée à 100°, la matière s'agglutine; il en est de même des laques colorées qui, la plupart, fondent à cette température. Si on chauffe plus fort, elle brunit et dégage une odeur rappelant celle de la laine brûlée. A la calcination, elle laisse une forte quantité de cendres formées surtout de carbonate de baryte. La baryte est énergiquement retenue par cet acide, et ne peut en être séparée par l'action de l'acide carbonique.

Pensant que certaines de ces propriétés pouvaient être dues à la présence du baryum, ils préparèrent du produit par l'action de la soude caustique, comme il a été indiqué. Le produit ainsi obtenu donnait les mêmes réactions.

L'alun, le sel d'étain, le sulfate de cuivre, le chlorure ferrique, le sulfate ferreux, l'alun de chrome, le nitrate d'argent, en solutions aqueuses additionnées d'acétate de soude, sont précipités par l'acide lanuginique.

L'acide a toutes les propriétés des matières protéiques et peut être classé à côté des albuminoïdes ; sa solution aqueuse n'est pas coagulée par la chaleur. Il donne avec le réactif de Millon et l'acide phosphotungstique les réactions caractéristiques des albuminoïdes. Il renferme : $C = 41,61$; $H = 7,31$; $Az = 10,26$; $S = 3,35$; $O = 34,44$; soit au total 93,97.

Le produit analysé ici contenait du baryum, qui fut dosé par les procédés ordinaires et dont il fut tenu compte dans le calcul.

Il est bien connu que la laine s'altère dans l'eau bouillante, et, si on dépasse cette température, l'altération est encore plus profonde. Dans l'eau à 200°, la laine se dissout presque complètement, et Breinl a montré que cette solution possédait la propriété de précipiter les matières colorantes. Si on chauffe la laine avec 5 fois son poids d'eau distillée en tube scellé à 200-230° pendant quatre heures, on obtient une solution d'une couleur sale et seulement une petite quantité d'un résidu brun. A l'ouverture des tubes, il se dégage un gaz à odeur infecte, formé surtout d'hydrogène sulfuré. La solution a une réaction très alcaline due à la présence de l'ammoniaque. Après évaporation, elle laisse un résidu gommeux très hygroscopique. L'éther enlève à la solution aqueuse du produit acidulé une petite quantité d'une huile jaune pâle.

La solution aqueuse précipite par le bichromate de potasse,

l'acétate de plomb, etc. Les acides la précipitent également, mais le précipité est soluble dans un excès.

Ces solutions acides précipitent les solutions de matières colorantes acides.

Il est donc très probable que la solution aqueuse de laine renferme de l'acide lanuginique.

La corne, l'épiderme humain, etc., traités de la même façon, se dissolvent en partie, et les solutions acidulées précipitent les matières colorantes acides.

On sait que lorsqu'on traite la laine par un alcali, on enlève la plus grande partie du soufre qu'elle renferme sous forme d'hydrogène sulfuré, mais il est impossible d'enlever tout le soufre de cette façon. En traitant pendant longtemps de la laine par un lait de chaux, Chevreul est arrivé à réduire sa teneur en soufre à 0,46 0/0; la laine ainsi traitée n'est plus noircie par une solution alcaline de plomb.

Le soufre existe donc dans la laine sous plusieurs formes.

Comme l'acide lanuginique n'est pas noirci par une solution alcaline de plomb, les auteurs croient que le soufre, qu'on ne peut pas enlever à la laine par un traitement par les alcalis, doit faire partie intégrante de cet acide.

Ils dosèrent le soufre existant sous ces deux formes dans la laine. Dans une première expérience, une laine contenant 2,36 0/0 de soufre total donna 1,66 0/0 de soufre enlevé à l'état de sulfure par les alcalis, soit environ 70 0/0 du soufre total. Dans une seconde expérience, une laine contenant 1,45 0/0 de soufre donna 1,02 0/0 à l'état de sulfure, soit encore 70 0/0 environ du soufre total. Il semble donc que le rapport du soufre actif au soufre inactif contenu dans la laine est un nombre constant.

Expériences et considérations théoriques sur la teinture de la laine (III); **E. KNECHT** et **J. R. APPLEYARD** (*J. of ch. Ind.*, 1889, p. 459). — On a vu que l'acide lanuginique en solution acide précipite les solutions de matières colorantes acides. Les auteurs ont préparé un grand nombre de ces laques, qui toutes sont fortement colorées, et, entre autres, celles qu'on obtient avec l'acide picrique, le jaune naphtol, le bleu soluble, etc., etc.; elles sont toutes insolubles dans l'eau froide, un peu solubles dans l'eau chaude, fort solubles dans les alcalis.

Ils ont déterminé, en outre, le poids du précipité formé; il

oscille pour les différentes matières colorantes entre 14 et 20,6 0/0 du poids de la laine dissoute dans la soude.

Ces laques sont de véritables combinaisons chimiques d'acide lanuginique avec les matières colorantes. Celle obtenue avec l'acide picrique, notamment, renferme du soufre dans ses éléments; en outre, la teneur en O.C.H.Az montre bien qu'on se trouve ici en présence d'un nouveau composé.

Pour avoir une idée sur la quantité de matière colorante que peut fixer la laine, ils firent des essais de teinture en dosant très exactement la quantité de matière colorante absorbée. Pour cela, ils font bouillir un poids donné de flanelle avec une quantité déterminée et en grand excès de matière colorante, et, l'opération terminée, ils dosent la matière colorante restant dans le bain. Ils firent cette expérience exactement dans les mêmes conditions avec l'acide picrique, le jaune naphtol et la tartrazine. L'excès de matière colorante restant dans le bain fut titré par une solution de bleu de nuit. (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. Ier, p. 461). Ils trouvèrent ainsi que la quantité d'acide ajouté dans le bain n'a aucune influence sur la quantité de matière colorante fixée. La quantité de matière colorante absorbée est maxima après une heure, et, dès lors, la laine ne prend plus rien. La laine absorbe ainsi en une heure, à l'ébullition, 13,30 0/0 de son poids d'acide picrique, 20,8 0/0 de jaune naphtol et 22,65 0/0 de tartrazine.

En prenant comme base du calcul le poids d'acide picrique absorbé, on arrive à ce résultat très intéressant que les poids de jaune naphtol et de tartrazine absorbés correspondent respectivement à 1 molécule et à 3/4 de molécule.

	Calculé pour 100 de laine.	Trouvé pour 100 de laine.
Acide picrique	»	13.3
Jaune naphtol (1 mol.)	20.6	20.8
Tartazine (3/4 mol.)	23.1	22.6
Violet cristallisé (1/3 mol.)	7.94	8.4

Le poids des matières colorantes alcalines absorbées est beaucoup plus faible. Tel est, par exemple, le violet cristallisé, sur lequel les auteurs ont expérimenté, et qui figure au tableau précédent.

La laine n'absorbe 0/0 que 1/3 de molécule de cette matière colorante.

Les auteurs montrent alors le rôle important que doit jouer l'acide lanuginique dans les opérations de teinture de la laine. Ils

ne croient pas cependant que cet acide existe tout formé et à l'état de liberté dans la laine, bien qu'il pourrait y être fixé sous forme de combinaisons complexes insolubles. Ils trouvent plus vraisemblable d'admettre qu'il résulte de la décomposition de ces produits de la laine qui ne cèdent pas leur soufre aux alcalis.

Quoi qu'il en soit, les réactions de cet acide permettent d'expliquer facilement tous les faits qui se passent dans le mordançage et la teinture de la laine.

Ils repoussent les anciennes théories du mordançage, dans lesquelles on supposait que la laine, mise en contact avec des solutions chaudes de sels métalliques, provoquait une dissociation plus ou moins avancée de ces sels, de telle façon que l'hydrate ou un sel fortement basique se précipitait sur la fibre. Pour eux, les mordants ne sont pas fixés mécaniquement sur la fibre ; ils entreraient en combinaison avec certains produits de la laine pour donner des combinaisons chimiques analogues à celles que l'on obtient avec les solutions d'acide lanuginique. Ces composés sont susceptibles de produire des laques colorées avec les matières colorantes, propriété que ne possèdent pas, dans tous les cas, les hydrates métalliques eux-mêmes. Ainsi, ils montrent qu'une solution contenant de l'alizarine S, de l'acide oxalique et de l'alun, peut être chauffée à l'ébullition pendant très longtemps sans qu'il se produise de changement ; mais, si l'on ajoute de l'acide lanuginique à la solution, on obtient un précipité écarlate, qui se forme très rapidement à l'ébullition. On observe une réaction du même genre avec un mélange de cochenille, de chlorure stanneux et d'acide oxalique.

La façon dont se comporte la laine avec les matières colorantes est aussi très remarquable. Ici encore la théorie de la simple absorption mécanique est insuffisante. Les résultats obtenus par les auteurs avec l'acide picrique, le jaune naphtol et la tartrazine dont nous avons parlé plus haut sont particulièrement démonstratifs. Ils établissent que la réaction entre la fibre et les matières colorantes se fait dans des proportions parfaitement définies comme toutes les réactions chimiques. La théorie des auteurs n'expliquait pas cependant le mode d'action du bleu alcalin, mais ils ont trouvé depuis que cette matière colorante était précipitée en solution neutre par l'acide lanuginique et que la couleur du précipité devenait beaucoup plus foncée par l'addition d'acide sulfurique. Un autre fait intéressant est celui qu'ils ont observé avec une décoction de bois de santal dans la soude très étendue ; cette solution donne, avec l'acide lanuginique, un abondant précipité bien rouge.

Ainsi s'explique dans la teinture de la laine le mode d'action de cette classe curieuse de bois colorants dont la matière colorante est insoluble dans l'eau. A. et P. B.

Action sur la laine de plusieurs matières colorantes appliquées simultanément; E.-J. MILLS et **J.-J. HAMILTON** (*J. of. ch. Ind.*, 1889, p. 263). — De tout temps les teinturiers, pour produire des modifications dans la teinte des matières colorantes employées, ont ajouté au bain de teinture une ou plusieurs autres matières colorantes.

Dans ces conditions, les résultats sont tout différents de ceux qu'on observe avec une seule couleur.

L'action spécifique de chaque matière colorante est modifiée par chacune des autres, et le phénomène observé, au lieu de présenter toujours une gradation régulière, peut quelquefois passer par de brusques transitions.

Grâce aux progrès qui ont été faits dans cette partie de chimie analytique, on peut maintenant, dans la plupart des cas, titrer très exactement la matière colorante contenue dans les bains de teinture, et, par conséquent, suivre expérimentalement les phénomènes qui se passent dans ces conditions. Les auteurs ont examiné le cas de deux couleurs solubles, agissant simultanément sur la laine.

Mais, ce n'est qu'après beaucoup de tâtonnements qu'ils trouvèrent deux couleurs qui se prêtaient à ces expériences. Ils furent amenés à employer le bleu Victoria 4R,$C^{34}H^{34}Az^{3}Cl$ et une matière colorante jaune, le chlorhydrate de berbérine ($C^{20}H^{14}AzO^{4}.HCl$). Le mélange de ces deux couleurs ne donne de précipité ni à froid ni à chaud.

Ils ont d'abord observé que la température du bain a une influence sur la teinte qu'on obtient. Un morceau de cachemire, placé dans une solution du mélange de ces deux couleurs maintenue à 95°, se teint en bleu et non en vert, comme on pourrait le supposer. En opérant à la température de 40° le tissu de laine se teint en vert, et si alors on élève la température, il ne se fixe plus que du bleu sur le fond vert obtenu d'abord.

Les auteurs choisirent donc pour leurs expériences la température de 40°.

Ils firent des solutions titrées très exactement de chaque matière colorante. La solution de bleu contenait $0^{gr},00695$ de matière colorante par centimètre cube. La richesse de la solution de jaune fut déterminée par un dosage de chlore dans la liqueur; elle renfermait $0^{gr},00138$ de matière colorante par centimètre cube.

Ils employent pour ces essais des bandes de cachemire de $0^m,85$ de long sur $0^m,03$ de large, pesant $4^{gr},94$, parfaitement dégraissées et lavées, et teignent dans de grands becherglass du volume de $2^l,3/4$ environ, portant un trait de repère à 2 litres.

Pour faire un essai, on introduit dans le vase 200 centimètres cubes environ d'eau distillée, puis des volumes exactement mesurés des solutions de bleu et de jaune et on porte à 2 litres avec de l'eau distillée préalablement bouillie.

On agite et on porte le bain à la température de 40°, indiquée par un thermomètre qui plonge dans le liquide. On introduit alors la bande d'étoffe, préalablement parfaitement mouillée dans de l'eau distillée bouillante, on agite, et on laisse ainsi pendant 1 demi-heure, en maintenant exactement la température à 40°. L'opération terminée, on laisse refroidir le bain, on complète le volume à 2 litres et on conserve la liqueur pour le titrage qui se fait comparativement avec une solution de matières colorantes faites dans les mêmes proportions que le bain de teinture employé.

Le poids de matière colorante employé dans ces expériences variait de $0^{gr},01$ de bleu pour $0^{gr},19$ de jaune à $0^{gr},15$ de bleu pour $0^{gr},05$ de jaune; le poids total de couleur était constant et de $0^{gr},20$.

Pour titrer les bains de teinture, les auteurs emploient un colorimètre décrit par l'un d'eux. (*Phil. Mag.*, 1879, I, p. 437.)

Prenons, comme exemple, une de leurs expériences dans laquelle ils employèrent $0^{gr},1$ de bleu et $0^{gr},1$ de jaune. Ils désignent par G le bain après teinture et par G_1 le bain avant teinture.

Ils prennent 100 centimètres cubes de chaque liqueur qu'ils placent dans chacun des deux vases du colorimètre. On trouve que G a une teinte plus jaune que G_1, et il faut ajouter 2 gouttes de la solution titrée de bleu pour arriver à la même couleur, mais les deux teintes diffèrent alors par leur intensité, G étant plus dilué que G_1. On ajoute ensuite peu à peu de l'eau à G_1, de façon à avoir la même intensité de couleur que dans G. On trouve ici qu'à 85 centimètres cubes de G_1 il faut ajouter pour cela 21 centimètres cubes d'eau distillée.

Les auteurs ne tiennent pas compte des quelques gouttes de bleu nécessaires pour ramener les deux liqueurs à la même teinte; la quantité en est toujours extrêmement faible, et ceci est dû à ce que une trace de bleu vient se déposer pendant la teinture sur le haut du vase et que les fils sur les bords du tissu prennent plus de bleu.

Quoi qu'il en soit, ces résultats donnent tout ce qui est nécessaire pour calculer la quantité de bleu et de jaune contenue dans les solutions.

Il résulte de ces expériences que le rapport de la quantité de bleu à celle du jaune fixé sur le tissu est le même que celui suivant lequel ces deux couleurs existent dans le bain de teinture.

Voici le résultat de quelques-unes de leurs expériences :

	BAIN DE TEINTURE		RESTANT DANS LE BAIN		FIXÉ SUR LA LAINE	
	bleu.	jaune.	bleu.	jaune.	bleu.	jaune.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
A	0,05	0,15	0,036539	0,109616	0,013461	0,040384
B	0,06	0,14	0,044737	0,104386	0,015263	0,035614
D	0,08	0,12	0,061600	0,092400	0,018400	0,027600
E	0,09	0,11	0,071642	0,087562	0,018358	0,022438
G	0,10	0,10	0,080189	0,080189	0,019811	0,019811
L	0,11	0,09	0,082524	0,067520	0,027476	0,022480
M	0,12	0,08	0,085859	0,057239	0,034141	0,022761
N	0,13	0,07	0,090499	0,048731	0,039501	0,021269
O	0,14	0,06	0,088383	0,037879	0,051617	0,022121
P	0,15	0,05	0,087084	0,029030	0,062916	0,020970

On observe que la quantité totale de matière colorante déposée sur le tissu est minima, lorsque les poids de jaune et de bleu sont égaux et que la proportion augmente à mesure que la différence entre les poids s'accentue.

Les auteurs traitent alors le problème par le calcul et donnent une équation au moyen de laquelle ils déterminent les quantités de chaque couleur fixées sur le tissu ; les résultats qu'elle donne sont identiques avec ceux que fournit l'expérience.

Cette équation montre que, dans le cas d'une teinture avec un mélange de chlorhydrate de berbérine et de bleu Victoria, il y a d'abord fixation sur le tissu d'une petite quantité de chaque couleur, quantité qui est indépendante de la proportion des couleurs contenues dans le bain ; la quantité de chaque couleur qui est définitivement fixée sur la laine est proportionnelle à sa propre masse et inversement proportionnelle à la masse de l'autre couleur.

On déduit encore, comme conséquences pratiques de ces recherches, que les proportions les moins avantageuses sont celles dans lesquelles les couleurs se trouvent mélangées en quantités égales.

De plus, une matière colorante unique est toujours plus efficace, outre qu'elle est moins susceptible de produire des effets irréguliers en teinture, que tout mélange donnant la même teinte.

A. et P. B.

Sur les extraits de bois colorants; L. SIEBOLD (*J. of Ch. ind.*, t. 8, p. 365). — La production des extraits de bois de teinture s'est considérablement développée dans ces dix dernières années; ces produits prennent tous les jours une plus grande place dans l'industrie de la teinture et de l'impression, où on n'emploie déjà presque plus les bois eux-mêmes.

Pour que ces produits aient un plein succès dans l'industrie, il faut que leur fabrication soit conduite de telle façon que les bois de teinture soient complètement épuisés de matière colorante et que, dans le travail, celle-ci ne subisse aucune altération.

On a, du reste, beaucoup perfectionné les anciennes méthodes de fabrication, principalement en ce qui concerne les procédés d'extraction et d'évaporation. On trouve, en effet, maintenant dans le commerce des extraits de très bonne qualité, si l'acheteur veut y mettre le prix et s'assurer de leur valeur par l'analyse chimique. Malheureusement beaucoup de teinturiers veulent des produits à bon marché, qu'ils emploient sans chercher à se renseigner sur leur valeur réelle et sur les falsifications dont ils ont pu être l'objet.

Du reste, ces essais sont faits souvent par des méthodes défectueuses et par des gens inhabiles, de sorte que quelquefois des extraits grossièrement falsifiés sont déclarés supérieurs aux marques les plus pures, par suite, par exemple, d'un mordançage insuffisant qui amène une perte importante de matière colorante dans l'essai des produits les plus purs.

Les chimistes se sont peu occupés jusqu'à présent de l'analyse de ces produits, et il est encore peu d'usines qui possèdent un chimiste pour la faire.

Une analyse complète de ces produits est une opération longue et difficile, et ne peut être faite que par un chimiste qui possède, outre une connaissance approfondie des opérations générales de la teinture, une grande habitude des recherches chimiques sur les produits de ce genre. Il doit posséder, en outre, des échantillons authentiques, préparés par lui-même, de différents extraits faits avec chaque variété et chaque qualité de bois.

C'est seulement ainsi qu'on peut avoir un renseignement sérieux sur leur degré de pureté, la qualité du bois employé à leur fabrication, leur valeur commerciale exacte, leur aptitude à certains usages spéciaux, la proportion et la nature des impuretés qu'ils contiennent, s'il y a lieu.

Mais lorsqu'on veut simplement comparer un échantillon donné à un échantillon type, le problème est beaucoup plus simple, et l'on peut le résoudre sans difficulté au laboratoire de l'usine.

L'auteur a préconisé pour cela, il y a quelques années, l'emploi de bandes d'étoffe de laine mordancées au bichromate de potasse, méthode simple, qui s'applique à tous les cas et qui lui a fourni jusqu'ici d'excellents résultats.

La plupart des extraits contiennent la matière colorante sous deux états différents; une portion toute formée et une autre non encore développée; certains mordants oxydants, tels que le bichromate de potasse, amènent toute la matière colorante en combinaison avec la base métallique, tandis que beaucoup d'autres, l'alun et les sels d'étain, par exemple, ne fixent que la matière colorante toute formée avec une quantité variable de celle qui n'existe pas toute formée, suivant que la matière s'oxyde plus ou moins pendant l'opération de la teinture.

Dans ces essais de teinture, on ne doit employer l'alun, les sels d'étain, de fer, etc., que dans le cas où on veut seulement avoir une indication sur un extrait qui doit être employé pour un usage spécial; mais, quand on désire se renseigner sur la valeur réelle d'un bois ou de l'extrait qu'il fournit, il faut toujours employer comme mordant le bichromate de potasse.

Les étoffes de coton mordancées ne donnent généralement pas de bons résultats dans l'essai des extraits, car le plus souvent, étant données les conditions dans lesquelles on opère, le bain n'est pas complètement épuisé.

Les essais par impression ne peuvent donner que des résultats erronés, à moins que la quantité de mordant ne soit exactement en rapport avec la quantité de matière colorante contenue dans l'extrait et, dans ce cas, il ne faut jamais conclure d'après un seul essai, mais en faire toujours une série avec des proportions différentes.

Pour l'essai avec le bichromate de potasse, l'auteur prend des bandes de tissu de laine du poids de 10 grammes. Il mordance d'abord ces morceaux d'étoffe avec 3 0/0 de bichromate de potasse pendant une heure et demie, à une température voisine de l'ébullition; il lave ensuite avec soin, puis teint dans un bain contenant 1 gramme d'extrait. Si on a plusieurs extraits à essayer comparativement, on fait tous les essais en même temps, en se tenant exactement dans les mêmes conditions. Ces essais peuvent être répétés avec différentes proportions d'extrait, de façon à établir quel est le poids exact d'extrait à essayer qui correspond à 1 gramme de l'extrait type. Bien que cet essai au bichromate de potasse fournisse l'indication la plus sérieuse, il n'est pas inutile cependant de faire les essais avec les mordants dont il a été question plus haut.

Ces indications, jointes à celles que peut fournir l'analyse chi-

mique proprement dite, donnent non seulement la richesse réelle du bois, mais encore des notions générales sur la qualité de l'extrait.

La mélasse et le glucose, ajoutés frauduleusement, peuvent être dosés par fermentation comparativement avec un extrait pur. Les impuretés de nature minérale peuvent être déterminées par l'analyse des cendres, en tenant compte des variations que l'on observe entre les différentes variétés de bois. Le dosage des matières colorantes contenues dans un extrait complexe est un problème très difficile, qui nécessite une analyse complète et de nombreux essais de teinture faits comparativement avec des produits types.

A. et P. B.

Résumé des procédés employés pour la fabrication des dérivés sulfoniques des rosanilines primaires, secondaires et tertiaires; O. MÜLHÄUSER (*Dingler's*, t. **271**, p. 359). — On obient les dérivés sulfoniques des rosanilines en traitant les rosanilines ou leurs sels par l'acide sulfurique, l'anhydride sulfurique ou la chlorhydrine sulfurique, etc.

Les dérivés sulfoniques des rosanilines contenant des groupements AzH^2, ou ce même groupement dans lequel l'hydrogène est remplacé par des radicaux de la série grasse, ne s'obtiennent que très difficilement. Au contraire, les rosanilines phénylées ou benzylées se préparent facilement. On en a déduit que la substitution devait se faire dans les groupements benzyle ou phényle.

Les procédés de sulfonation qui ont été proposés sont nombreux. On obtient ces dérivés en faisant agir sur les rosanilines :

1° L'acide sulfurique sous divers états :

a. L'acide à 66°B. (Nicholson, brevet 10 juillet 1862.)

b. L'acide sulfurique concentré mélangé à de l'acide métaphosphorique dans les proportions de 2 : 1 (Kalle et Cie D.R.P. n° 19721, 20 novembre 1881).

c. En traitant les rosanilines par les bisulfates (Halle et Cie, D. R.P., n° 19715, 8 septembre 1881).

2° L'anhydride sulfurique :

a. A l'état de pureté (H. Caro, brevet américain, n°s 250201, 244708, 240797 et 2096, 16 décembre 1877).

b. L'anhydride sulfurique mélangé à de l'acide sulfurique concentré (Monnet et Dury, brevet français, 7 août 1862, et H. Caro, brevet américain, n° 250201 et D.R.P., n° 2096, 16 décembre 1877).

c. Mélange d'acide sulfurique concentré et de pyrosulfate de soude (Meister, Lucius und Brüning, D.R.P., n° 46397, 7 décembre 1880).

d. L'anhydride éthionique $C^2H^4SO^3$ (F. Mann, brevet américain, n° 262680).

3° La chlorhydrine sulfurique :

a. A l'état de pureté (Jacobsen D.R.P., n° 8764, 1er mars 1879).

b. A l'état de chlorhydrine éthionique (Mann, brevet américain, n° 261680).

Avec l'acide sulfurique, la réaction se fait de la façon suivante :

$$C\left\{\begin{array}{l} C^6H^4.Az<^{H}_{C^6H^5} \\ C^6H^4.Az<^{H}_{C^6H^5} \\ C^6H^4.Az<^{H}_{C^6H^5} \\ OH \end{array}\right. + 3SO^2\begin{array}{l} \swarrow OH \\ \searrow OH \end{array} = 3H^2O + C\left\{\begin{array}{l} C^6H^4.Az<^{H}_{C^6H^4.SO^3H} \\ C^6H^4.Az<^{H}_{C^6H^4.SO^3H} \\ C^6H^4.Az<^{H}_{C^6H^4.SO^3H} \\ OH \end{array}\right.$$

L'auteur fait ensuite l'historique de cette réaction et donne, sous forme de tableau, la liste des nombreux composés de ce genre qui ont été préparés.

La durée de la réaction et la température à laquelle elle se passe dépendent de la nature de l'agent employé. Avec l'anhydride sulfurique, elle se fait très rapidement et à froid; l'acide fumant, et surtout l'acide ordinaire, agissent beaucoup plus lentement et exigent une température plus ou moins élevée.

L'acide sulfurique concentré est suffisant pour la sulfonation des rosanilines secondaires ou tertiaires contenant des groupes phényle ou benzyle. Les rosanilines primaires et leurs dérivés de substitution par des radicaux de la série grasse exigent l'acide fumant ou l'anhydride sulfurique.

La séparation des acides sulfonés de l'excès d'acide sulfurique employé peut se faire de deux manières. Si les acides sont insolubles dans l'eau, on étend le produit de la réaction avec beaucoup d'eau, et on recueille le précipité sur un filtre. Si les acides et leurs sels de chaux sont solubles, on neutralise par un lait de chaux et on filtre. On extrait alors l'acide libre du sel de chaux en solution.

A. et P. B.

Résumé des procédés de préparation des amido-triphénylméthanes au moyen des amido-triphénylcarbinols; O. MÜLHÄUSER (*Dingler's*, *J.*, t. **271**, p. 457). — Lorsqu'on soumet une rosaniline à l'action d'un agent

réducteur, le carbinol perd de l'oxygène et on obtient la leuco-base :

$$C\begin{cases} C^6H^3<^{CH^3}_{AzH^2} \\ C^6H^4.AzH^2 \\ C^6H^4.AzH^2 \\ OH \end{cases} + H^2 = H^2O + C\begin{cases} C^6H^3<^{CH^3}_{AzH^2} \\ C^6H^4.AzH^2 \\ C^6H^4.AzH^2 \\ H \end{cases}.$$

A. W. Hofmann (*London Roy Soc. Proceed*, t. **12**, p. 2) a effectué le premier, en 1861, la réduction de la rosaniline par le sulfhydrate d'ammoniaque et par le zinc et l'acide chlorhydrique. Deux ans plus tard, il obtint, par un procédé analogue, la leuco-base de la triphénylrosaniline. L. Durand (*Bull. soc. ind.*, Mulhouse, t. **35**, p. 347) employa le premier la poudre de zinc pour réduire les carbinols. En 1867, H. Schiff montra que l'acide sulfureux pouvait aussi réduire la rosaniline. Les acides sulfonés des rosanilines furent réduits pour la première fois en 1872 par Bulk (*D. ch. G.*, t. **5**, p. 419).

L'auteur fait l'histoire de ces procédés.

Pour réduire une rosaniline, on la dissout dans l'acide chlorhydrique étendu ou dans l'acide acétique, en ajoutant de l'alcool si c'est nécessaire. On chauffe légèrement, on ajoute de la poudre de zinc, et on laisse en contact jusqu'à ce que la solution soit décolorée. On filtre, on étend avec de l'eau et on précipite la base par le carbonate de soude.

Si l'on emploie le sulfhydrate d'ammoniaque, on dissout la base dans l'alcool, on ajoute à la solution le sulfhydrate d'ammoniaque, et on chauffe à 100° en vase clos. La réaction terminée, on distille l'alcool, on étend le résidu avec de l'eau, et on obtient la leuco-base à l'état de pureté en séparant le soufre qui la souille.

A. et P. B.

Préparation des rosanilines par l'action de l'ammoniaque ou des ammoniaques composées sur les oxytriphénylcarbinols; O. MÜLHÄUSER (*Dingler's, J.*, t. **271**, p. 459). — On obtient des rosanilines en faisant agir sous pression l'ammoniaque ou les ammoniaques substituées primaires ou secondaires sur l'oxytriphénylcarbinol. Le nombre des groupes amidés introduits dans la molécule dépend de la duré de l'opération.

L'aurine donne ainsi avec l'ammoniaque, en solution aqueuse ou alcoolique, la pararosaniline.

Persoz le premier fit agir l'ammoniaque sous pression sur la coral-

line. Peu après, Rigoud prépara l'azuline par l'action de l'aniline sur la coralline. En 1877, Dale et Schorlemmer obtinrent au moyen de la coralline le trioxytriphénylcarbinol et, en traitant ce composé par l'ammoniaque, ils préparèrent la pararosaniline. Ils obtinrent encore la triméthylpararosaniline par l'action de la méthylamine sur le trioxytriphénylcarbinol, et la triphénylpararosaniline par l'action de l'aniline sur le trioxytriphénylcarbinol.

En 1878, W. Hofmann obtint l'hexaoxyméthylpararosaniline en chauffant à 160-170° l'acide eupittonique avec de l'ammoniaque. En 1881, Zulkowsky prépara une fuchsine isomérique par l'action de l'ammoniaque sur la méthylaurine, et Breinl obtint la triphénylpararosaniline par la coralline et le chlorhydrate d'aniline.

Ewer et Pick obtinrent les amidotriphénylcarbinols purs par l'action des amines primaires et secondaires, et principalement la méthylamine, la diméthylamine, l'aniline, l'ortho- et la paratoluidine, la xylidine, la cumidine, l'α et la β-naphtylamine, sur les composés du type

$$C\begin{cases} R.Az(R')^2 \\ R.Az(R')^2 \\ R.OH \\ OH \end{cases}.$$

Ainsi l'oxytétraméthyldiamidotriphénylcarbinol donne, avec l'ammoniaque, l'aniline et l'α-naphtylamine, la tétraméthylpararosaniline, la phényl- et l'α-naphtyl-tétraméthylpararosaniline. Les mêmes auteurs obtinrent, par l'action de l'aniline sur l'acide sulfonique de l'oxytétraméthyldiamidotriphénylcarbinol, l'acide phényltétraméthylpararosanilinesulfonique. A. et P. B.

ERRATA

TROISIÈME SÉRIE, T. II.

Page 146, ligne 3, au lieu de : $AzH^2HgClHgCl^2$, lisez : AzH^2HgCl.

Page 146, ligne 12, au lieu de : c'est le chloramidure $2AzHg^2Cl$, lisez : c'est le chlorure $2AzHg^2HgCl^2$.

Page 152, ligne 3, au lieu : le sublimé, lire : le précipité.

Page 347, ligne 23, au lieu de : *traités par*, lire : *déterminent, sous l'influence de certains réactifs, la même réaction que l'acide azoteux.*

Page 353, ligne 20, au lieu de : *l'air contenant de l'ozone ou l'oxygène*, lire : *l'air ou par l'oxygène contenant de l'ozone.*

Page 364, ligne 12, au lieu de : *acide sulfureux*, lire : *acide sulfurique.*

Page 387, ligne 12, au lieu de : *Barozet*, lire : *Borszék.*

Page 389, avant-dernière ligne, au lieu de : *acide azotique*, lire : *acide azoteux.*

Page 597, ligne 25, au lieu de : $3(CO^2HNa)$, lire : $2(CO^2HNa)$.

Page 601, ligne 24, au lieu de : *solution de chacun*, lire : *solution de chaux.*

Page 601, ligne 27, au lieu de : $108n$ lire, $10{,}8n$.

Page 601, ligne 31, au lieu de : $514n$, lire : $51{,}4n$.

Page 601, ligne 35, au lieu de : $616n$, lire : $61{,}6n$.

Page 602, ligne 13, au lieu de : *eau de chacun*, lire : *eau de chaux.*

Page 603, ligne 4, au lieu de : *sulfate*, lire : carbonate.

Page 674, ligne 31, au lieu de : $+ 3KOH = 29$ lire : $+ 3KOH = 29{,}5$.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 61.12.89.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

(TOMES I ET II, TROISIÈME SÉRIE, ANNÉE 1889, 1 ET 2.)

A

B

C

D

E

I

J

K

L

M

N

Q

R

S

T

Y

Z

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

(TOMES I ET II, TROISIÈME SÉRIE, ANNÉE 1889, T. 1 ET 2)

A

C

D

E

F

G

H

I

J

L

N

O

P

Q

R

S

T

U

V

X

Y

Z

m 5

Paris. — Société d'imp. PAUL DUPONT (Cl.) 103.4.90. Le Gérant : G. MASSON.


U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036525502
— 592
Berkeley
LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

